

EP 041050689



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 28 JUN 2004	EPO - DG 1
WIPO	05. 2004

(79)

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405318.1

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:
Application no.: 03405318.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 06.05.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Neue trifunktionelle Fotoinitiatoren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08F/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI



Neue trifunktionelle Fotoinitiatoren

Die Erfindung betrifft neue Fotoinitiatoren und deren Gemische für strahlenhärtende Zusammensetzungen, insbesondere unter Verwendung von ultravioletter und sichtbarer Strahlung, die Zwischenprodukte ihrer Herstellung sowie ein Verfahren zur Herstellung der Initiatoren aus den Zwischenprodukten.

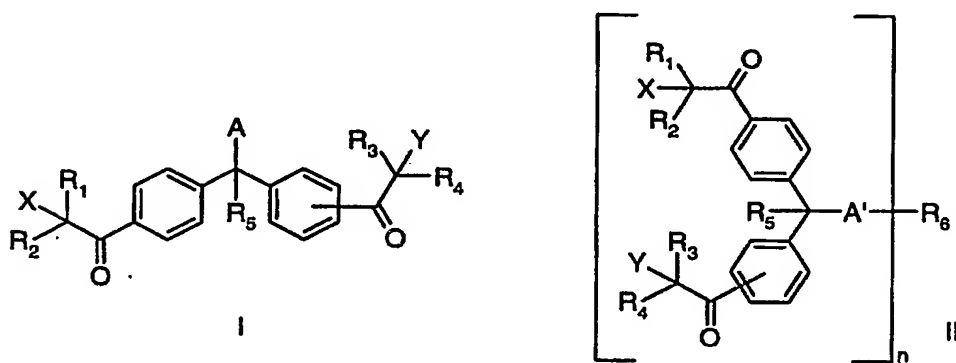
Strahlenhärtende Systeme können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, z.B. in Überdrucklacken, Druckfarben, zur Herstellung von elektronischen Leiterplatten und Druckplatten sowie zur Beschichtung unterschiedlicher Substrate wie Holz, Kunststoff, Papier, Glas oder Metall. Für die effiziente Polymerisation dieser Systeme ist die Verwendung eines Fotoinitiators, aus dem durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung reaktive Teilchen wie freie Radikale oder Kationen (Protonen) generiert werden, notwendig. Ein Nachteil der meisten, in der Praxis häufig verwendeten Initiatoren ist die unerwünschte Geruchsentwicklung, die bei ihrer Anwendung auftritt. Es besteht daher in der Technik ein Bedarf an geruchsarmen, wenig flüchtigen Fotoinitiatoren. Erwünscht ist zusätzlich, dass der Fotoinitiator zu einer verbesserten Vernetzungsdichte beiträgt und weniger migrierbare Fotolyseprodukte erzeugt. Darüber hinaus sollte der Fotoinitiator in einer gut handhabbaren Form verfügbar sein, eine möglichst geringe Vergilbung des gehärteten Films verursachen und eine gute Löslichkeit in strahlenhärtenden Formulierungen aufweisen. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Anwendung von Fotoinitiatoren ist die Effektivität, mit der die reaktiven Bestandteile der Formulierung polymerisiert werden. Dies wirkt sich unmittelbar auf die bei der Anwendung erreichbare Härtungsgeschwindigkeit sowie den Vernetzungsgrad des erzeugten Polymers aus.

Die europäische Patentanmeldung EP-A 003 002 beschreibt die Verwendung von speziellen Ketonen als Fotoinitiatoren. Die Ketone haben ein tertiäres α C-Atom, welches durch eine Hydroxyl- oder Aminogruppe oder deren Verätherungs- oder Silylierungsprodukt substituiert ist. Beispielhaft wird die Verbindung 4,4'-Bis-(α -hydroxy-isobutyryl)-diphenylmethan aufgelistet, jedoch wird weder ihre Herstellung beschrieben noch werden charakteristische Eigenschaften der Verbindung genannt.

Das am häufigsten verwendete α -Hydroxyketon ist Darocur 1173[®] (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on), ein im Handel (von Ciba Spezialitätenchemie) erhältlicher flüssiger Fotoinitiator.

Es wurde nun gefunden, dass α -Hydroxyketone, α -Alkoxyketone oder α -Aminoketone der nachstehenden Formeln die geforderten Eigenschaften als Fotoinitiatoren besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit neue Ketone der Formeln I und II



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, durch OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CN, -COO(C_1 - C_8 -Alkyl), (C_1 - C_4 -Alkyl)-COO-, Benzyl, Phenyl, oder -N(R_{13})(R_{14}) substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, -CH₂-C₆H₄-(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl bedeuten; oder

R_1 und R_2 zusammen und / oder R_3 und R_4 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_9 -Alkyl oder C_3 - C_6 -Oxa- oder Azaalkyl bedeuten;

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, -CH₂-C₆H₄-(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl bedeutet;

A Cl, Br, -O- R_7 , -N R_8 R_9 oder -S- R_{16} bedeutet,

A' -O-, -NH- oder -N R_8 -, bedeutet;

X und Y unabhängig voneinander -O- R_{10} oder -N(R_{11})(R_{12}) bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3 bedeutet;

R_6 einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenyl, -CH(OH)-, -C(C_2 H₅)(CH₂-CH₂-OH)-, -C(CH₃)(CH₂-CH₂-OH)-, -C(CH₂-CH₂-OH)₂-, -N(CH₃)-, -N(C_2 H₅)-, -N(CH₂-CH₂-OH)-, -CO-O-, -O-CO-, -P(CH₂-CH₂-OH)-, -P(O)(CH₂-CH₂-OH)-, -O-P(O-CH₂-CH₂-OH)-O-,

- O-P(O)(O-CH₂-CH₂-OH)-O-, -O-Cyclohexandiyl-C(CH₃)₂-Cyclohexandiyl-O-,
 -O-Phenylen-C(CH₃)₂-Phenylen-O-, -O-Phenylen-CH₂-Phenylen-O-, -Si(CH₃)₂-,
 -O-Si(CH₃)₂-O-, -O-Si(CH₃)(O-CH₃)-O-, -Si(CH₃)(R₁₇)-O-Si(CH₃)(R₁₈)-, 5-(2-hydroxy-ethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und/oder durch ein bis neun Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R₆ einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem -CO-NH-(C₂-C₉-Alkyl)-(NH-CO)_{n-1}- oder linearem oder verzweigtem -CO-NH-(C₀-C₉-Alkyl)-(NH-CO)_{n-1}-, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen-O- Phenylen, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetidion-2,4-dion-1,3-diyl, 3-(6-isocyanatohexyl)-biuret-1,5-diyl oder 5-(6-Isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazin-2,4,6-trion-1,3-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R₆ einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem -CO-(C₀-C₁₂-Alkyl)-(CO)_{n-1}- bedeutet und das Alkyl mit Sauerstoff, Phenylen, Cyclohexandiyl, oder Norbornandiyl unterbrochen sein kann;
- R₇ Wasserstoff, -Si(C₁-C₆-Alkyl)₃, C₁-C₁₂-Alkyl, R₂₁, C₂-C₁₈-Acyl, -CO-NH-C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₂-C₂₀-Methoxyalkyl, 3-(C₁-C₁₈-Alkoxy)-2-hydroxy-propyl, 3-[1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propyl, 2,3-Dihydroxy-propyl oder lineares oder verzweigtes C₂-C₂₁-Hydroxyalkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₂-C₂₁-alkyl, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet,
- R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R₂₁, durch eine oder mehrere der Gruppen OH, C₁-C₄-Alkoxy, -CN, -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten, oder
- R₈ und R₉ zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C₃-C₉-Alkyl, das durch -O-, oder -N(R₁₅)- unterbrochen sein kann, bedeuten,
- R₁₀ Wasserstoff, -Si(C₁-C₆-Alkyl)₃, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder Benzyl bedeutet,
- R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, durch eine oder mehrere der Gruppen OH, C₁-C₄-Alkoxy, -CN, -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten, oder
- R₁₁ und R₁₂ zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C₃-C₉-Alkyl, das durch -O-, oder -N(R₁₅)- unterbrochen sein kann, bedeuten,
- R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch eine oder mehrere der Gruppen OH, C₁-C₄-Alkoxy, -CN, -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten, oder

R_{13} und R_{14} zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_3 - C_9 -Alkyl, das durch -O-, oder -N(R_{15})- unterbrochen sein kann, bedeuten,

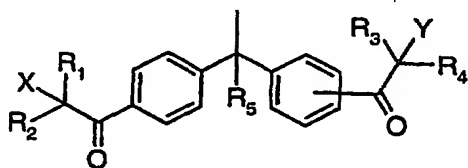
R_{15} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Allyl, Benzyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl, $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_4-Alkyl)$ oder $-CH_2CH_2CN$ bedeutet,

R_{16} C_1 - C_{18} -Alkyl, Hydroxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkylphenyl, $-CH_2-COO(C_1-C_{18}-Alkyl)$, $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_{18}-Alkyl)$ oder $-CH(CH_3)-COO(C_1-C_{18}-Alkyl)$ bedeutet,

R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)[-(CH_2)_p-OH]-O-Si(CH_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-O-Si(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)[-(CH_2)_p-OH]-$, $-O-Si(CH_3)(R_{19})-$, $-O-Si(CH_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten bilden,

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)[-(CH_2)_p-OH]-O-Si(CH_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-O-Si(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)[-(CH_2)_p-OH]-$, $-O-Si(CH_3)(R_{19})-$, $-O-Si(CH_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten verlängern, und wenn R_{19} und R_{20} zu einem Ring verbunden werden, $-(R_{19})-(R_{20})-$ die Brücke -O- bedeutet,

R_{21} unabhängig von der Formel I einen Rest



bedeutet,

p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkyls durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Alkyl kann unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl sein.

C_3 - C_6 -Alkenyl ist beispielsweise Allyl, Methallyl oder 2-Butenyl.

Bedeutet R_1 und R_2 zusammen und / oder R_3 und R_4 zusammen C_3 - C_6 -Oxa- oder Azaalkylen, so entsteht z.B. ein Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring.

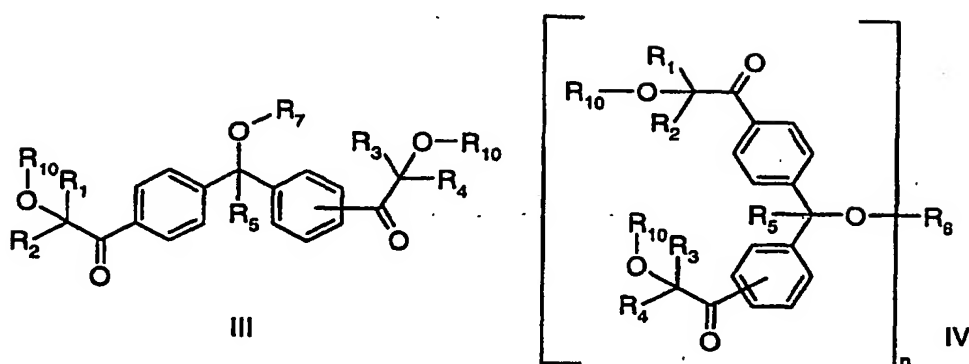
C_2 - C_{18} acyl ist beispielsweise Acetyl, Propanoyl, Butanoyl, 2-Methylpropanoyl, Butanoyl bis Octadecanoyl.

Hydroxyalkyl ist Alkyl substituiert durch Hydroxy.

Hydroxyalkyl, das mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet beispielsweise $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-OH$.

Bevorzugte Verbindungen:

Neue Fotoinitiatoren der Formeln III oder IV



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl,

$-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$ oder Phenyl bedeuten, oder

R_1 und R_2 zusammen und / oder R_3 und R_4 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_9 -Alkylen bedeuten,

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$ oder Phenyl bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3 bedeutet, und

R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, $-\text{CH(OH)-}$, $-\text{C(C}_2\text{H}_5\text{)(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-}$, $-\text{C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-}$, $-\text{C(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_2\text{-}$, $-\text{N(CH}_3\text{)-}$, $-\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)-}$, $-\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-}$, $-\text{CO-O-}$, $-\text{O-CO-}$, $-\text{P(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-}$, $-\text{P(O)(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-}$, $-\text{O-P(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-O-}$, $-\text{O-P(O)(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-O-}$, $-\text{O-Cyclohexandiyl-C(CH}_3\text{)}_2\text{-Cyclohexandiyl-O-}$, $-\text{O-Phenylen-C(CH}_3\text{)}_2\text{-Phenylen-O-}$, $-\text{O-Phenylen-CH}_2\text{-Phenylen-O-}$, $-\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$, $-\text{O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O-}$, $-\text{O-Si(CH}_3\text{)(O-CH}_3\text{)-O-}$, $-\text{Si(CH}_3\text{)(R}_{17}\text{)-O-Si(CH}_3\text{)(R}_{18}\text{)-}$, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und/oder durch ein bis neun Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder

R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-\text{CO-NH-(C}_2\text{-C}_9\text{-Alkylen)-}$ $(\text{NH-CO})_{n-1}$ - oder linearem oder verzweigtem $-\text{CO-NH-(C}_0\text{-C}_9\text{-Alkylen)-}$ $(\text{NH-CO})_{n-1}$ -, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen-O- Phenylen, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetidin-2,4-dion-

1,3-diyl, 5-(6-Isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion-1,3-diyl oder 3-(6-isocyanato-hexyl)-biuret-1,5-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet, oder

R₆ einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem -CO-(C₆-C₁₂-Alkyl)-(CO)_{n-1}- bedeutet und das Alkyl mit Sauerstoff, Phenylen, Cyclohexandiyl, oder Norbornandiyl unterbrochen sein kann,

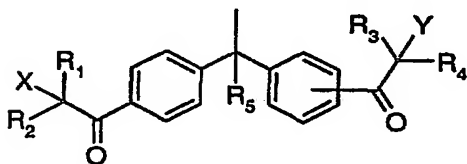
R₇ Wasserstoff, -Si(C₁-C₆-Alkyl)₃, C₁-C₁₂-Alkyl, R₂₁, C₂-C₁₈-Acyl, -CO-NH-C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₂-C₂₀-Methoxyalkyl, 3-(C₁-C₁₈-Alkoxy)-2-hydroxy-propyl, 3-[1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propyl, 2,3-Dihydroxy propyl oder lineares oder verzweigtes C₂-C₂₁-Hydroxyalkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₂-C₂₁-alkyl, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet,

R₁₀ Wasserstoff, -Si(C₁-C₆-Alkyl)(CH₃)₂, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder Benzyl bedeutet;

R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)[-(CH₂)_p-OH]-O-Si(CH₃) oder einen zweiwertigen Rest -O-Si(CH₃)₂-, -O-Si(CH₃)[-(CH₂)_p-OH]-, -O-Si(CH₃)(R₁₉)-, -O-Si(CH₃)(R₂₀)- bedeutet und Ketten bilden,

R₁₉ und R₂₀ unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)[-(CH₂)_p-OH]-O-Si(CH₃), oder einen zweiwertigen Rest -O-Si(CH₃)₂-, -O-Si(CH₃)[-(CH₂)_p-OH]-, -O-Si(CH₃)(R₁₉)-, -O-Si(CH₃)(R₂₀)- bedeutet und Ketten verlängern und wenn R₁₉ und R₂₀ zu einem Ring verbunden werden, -(R₁₉)-(R₂₀)- die Brücke -O- bedeutet,

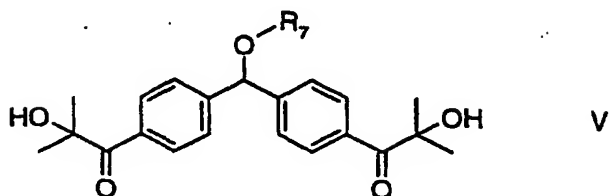
R₂₁ unabhängig von der Formel III einen Rest



bedeutet,

p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkylens durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

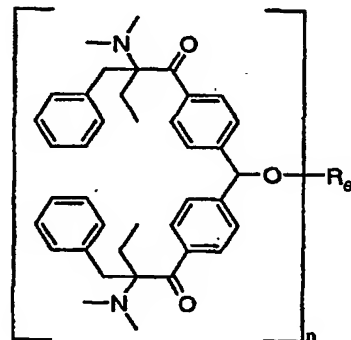
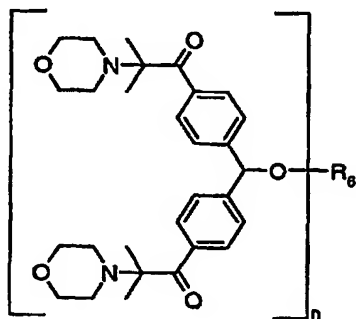
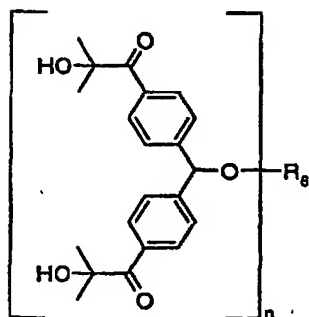
Neue Fotoinitiatoren der Formel V



worin

R_7 Wasserstoff, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, C_1 - C_8 -Alkyl, Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl, C_2 - C_{18} -Acyl, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_1$ - C_8 -Alkyl, C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{20} -Methoxyalkyl oder C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet.

Neue Fotoinitiatoren der Formeln VI, VII und VIII



worin

n eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere 2 bedeutet, und

R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{16} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, $-\text{CH}(\text{OH})-$, $-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})-$, $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{17})-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{18})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}-\text{CH}_3)-\text{O}-$, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und / oder durch ein bis sechs Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder

R_6 einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_2-\text{C}_9\text{-Alkylen})-(\text{NH}-\text{CO})_{n-1}-$ oder linearem oder verzweigtem $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_0-\text{C}_9\text{-Alkylen})-(\text{NH}-\text{CO})_{n-1}-$, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen-O-Phenyl, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetidin-2,4-dion-1,3-diyl, 5-(6-Isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion-1,3-diyl oder 3-(6-isocyanatohexyl)-biuret-1,5-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet,

R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(R_{19})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten bilden,

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(R_{19})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten verlängern, und wenn R_{19} und R_{20} zu einem Ring verbunden werden, $-(R_{19})-(R_{20})-$ die Brücke $-\text{O}-$ bedeutet,

p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkylens durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Der Rest R_6 wird vorzugsweise aus Alkoholen der nachfolgenden Liste hergestellt:

Struktursammlung für technische Di- und Oligo-alkohole

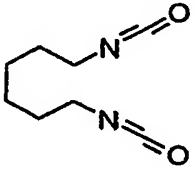
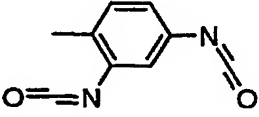
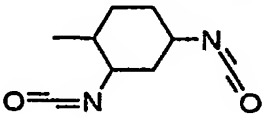
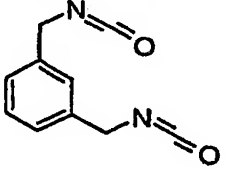
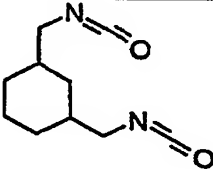
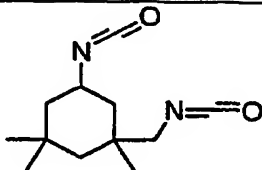
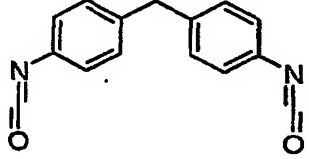
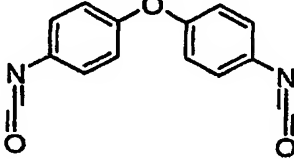
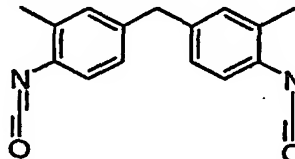
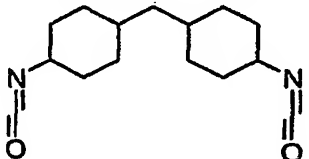
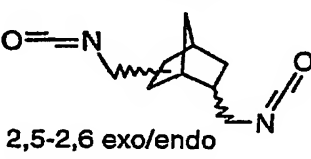
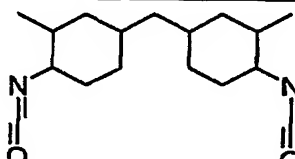
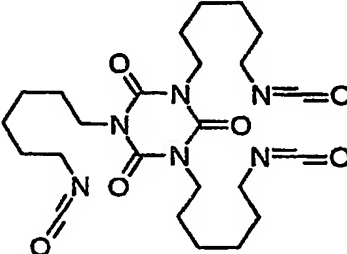
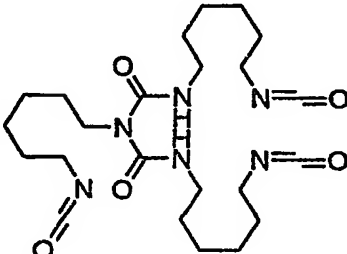
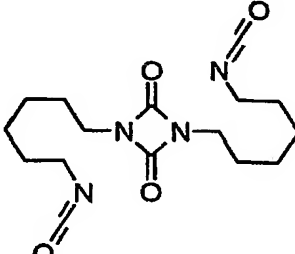
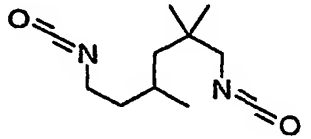
$\text{HO}-[\text{CH}_2]_n-\text{OH}$	$\text{HO}-[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}]_n-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OH}$
$\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$	$\text{HO}-[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}]_n-\text{H}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{OH}$
$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3-\text{OH}$

$\text{P} \left[\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \right]_3$	$\text{P} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \right]_3$	
$\text{P} \left[\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \right]_3$	$\text{P} \left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \right]_3$	

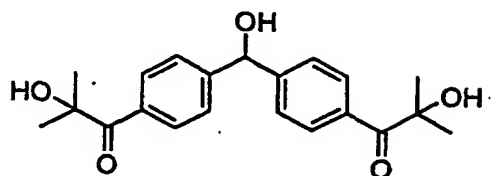
$\left(\text{H}_3\text{C} \right)_m \text{Si} \left[\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_p \text{OH} \right]_n$ $n > 0 \quad n+m=4 \quad p=1-6$	$\left[\left(\text{H}_3\text{C} \right)_3 \text{Si}-\text{O} \right]_2 \text{Si}(\text{CH}_3) \left(\text{CH}_2 \right)_3 \text{OH}$
$\left(\text{H}_3\text{C} \right)_m \text{Si} \left[\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_p \text{OH} \right]_n$ $n > 0 \quad n+m=4 \quad p=1-2$	
$\left(\text{H}_3\text{C} \right)_m \text{Si} \left[\left(\text{CH}_2 \right)_3 \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_p \text{OH} \right]_n$ $n > 0 \quad n+m=4 \quad p=1-4$	

Der Rest R_6 wird aus Isocyanaten der nachfolgenden Liste hergestellt:

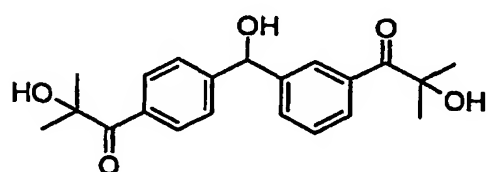
Struktursammlung für technische Di- und Oligo-isocyanate

		
		
		
	 2,5-2,6 exo/endo	
		
		

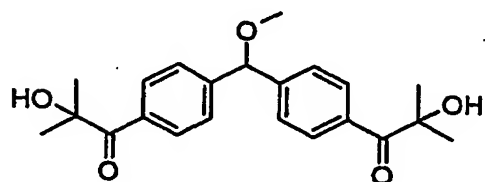
Einzelverbindungen:



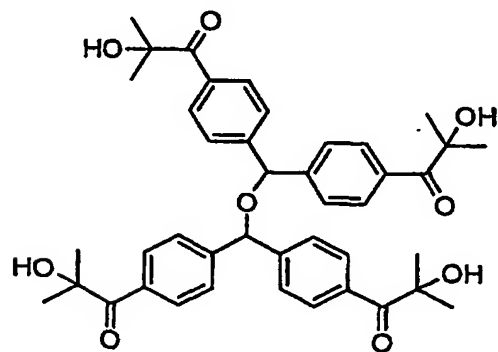
2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on



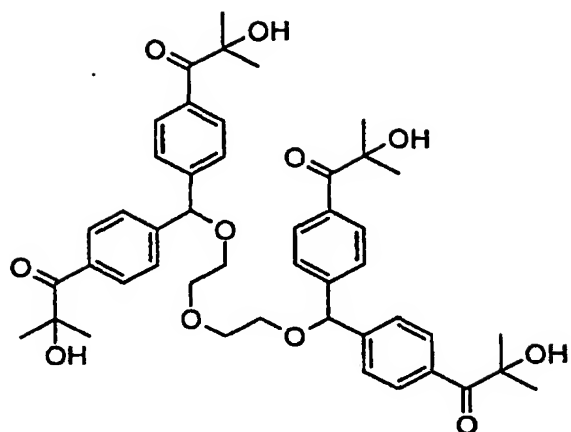
2-Hydroxy-1-(3-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on



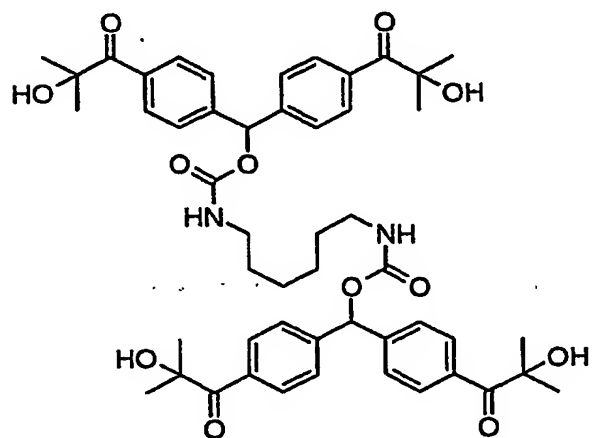
2-Hydroxy-1-(4-{methoxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on



1-(4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on



1-(4-([2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on



(6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-hexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl ester

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(3-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(2-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{methoxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(3-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Ethoxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-isopropoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Dodecyloxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Allyloxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Benzyloxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{(2-hydroxy-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-(2-methoxy-ethoxy)-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{(2-Butoxy-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{{2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{{(2-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{{2-(2-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-(2-hydroxy-propoxy)-methyl]-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-(5-hydroxy-pentyloxy)-methyl]-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{{(6-hydroxy-hexyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Dodecyloxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(2,3-Dihydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(3-Butoxy-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-{4-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-(2-hydroxy-3-octadecyloxy-propoxy)-methyl]-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-[4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-{2-[2-(2-[2-(2-hydroxy-propoxy)-propoxy]-propoxy)-propoxy]-propoxy}-methyl)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on

1-(4-({Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(3-({Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-[3-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-methyl)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-[4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[2-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-methyl)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-trimethylsilanyloxy-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-triethylsilanyloxy-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-([Dimethyl-(1,1,2-trimethyl-propyl)-silanyloxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-[4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-{3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propoxy}-methyl)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-[4-([4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-{2-[3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propoxy]-ethoxy}-methyl)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on

Essigsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Essigsäure-[4-(2-acetoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Isobuttersäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Stearinsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Laurinsäure-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Hexylcarbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Dodecylcarbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

Toluol-4-sulfonsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

1-(4-{Bromo-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Chloro-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(1-hydroxy-cyclohexanecarbonyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

(1-Hydroxy-cyclohexyl)-(4-{hydroxy-[4-(1-hydroxy-cyclohexanecarbonyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-methanon

2-Ethyl-1-(4-{[4-(2-ethyl-2-hydroxy-hexanoyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-hexan-1-on

1-(4-{Hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

1-(4-{Hydroxy-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{methoxy-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-butyryl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-butan-1-on

2-Methyl-1-(4-{[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenyl]-morpholin-4-yl-methyl}-phenyl)-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

2-Benzyl-1-(4-{[4-(2-benzyl-2-dimethylamino-butyryl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-dimethylamino-butan-1-on

2-Benzyl-1-(4-{[4-(2-benzyl-2-dimethylamino-butyryl)-phenyl]-dimethylamino-methyl}-phenyl)-2-dimethylamino-butan-1-on

2-Dimethylamino-1-[4-({4-[2-dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-butyryl]-phenyl}-hydroxy-methyl)-phenyl]-2-(4-methyl-benzyl)-butan-1-on

2-Ethyl-1-(4-{[4-(2-ethyl-2-morpholin-4-yl-pent-4-enoyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-morpholin-4-yl-pent-4-en-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-{[4-(2-dimethylamino-2-ethyl-pent-4-enoyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-ethyl-pent-4-en-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-{[4-(2-dimethylamino-2-ethyl-pentanoyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-ethyl-pentan-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-{[4-(2-dimethylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-{[4-(2-dimethylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-(dimethylamino-[4-(2-dimethylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-[Bis-(2-methoxy-ethyl)-amino]-1-{4-[(4-(2-[bis-(2-methoxy-ethyl)-amino]-2-methyl-propionyl)-phenyl)-hydroxy-methyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on

2-Dibutylamino-1-(4-{[4-(2-dibutylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-hydroxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Dibutylamino-1-(4-{[4-(2-dibutylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-[Bis-(2-methoxy-ethyl)-amino]-1-{4-[(4-(2-[bis-(2-methoxy-ethyl)-amino]-2-methyl-propionyl)-phenyl)-methoxy-methyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Methoxy-[4-(2-methyl-2-piperidin-1-yl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-2-piperidin-1-yl-propan-1-on

1-[4-(Hydroxy-{4-[2-methyl-2-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propionyl]-phenyl}-methyl)-phenyl]-2-methyl-2-(4-methyl-piperazin-1-yl)-propan-1-on

2-Hydroxy-1-{3-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-amino)-methyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-{3-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-methyl-amino)-methyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on

2-Dimethylamino-1-(4-{[4-(2-dimethylamino-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-methyl-amino)-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-[3-({4-[2-(2,6-Dimethyl-morpholin-4-yl)-2-methyl-propionyl]-phenyl}-{4-[2-(2,6-dimethyl-morpholin-4-yl)-2-methyl-propionyl]-phenyl})-3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-methyl)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Methoxy-1-(4-{methoxy-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Methoxy-1-(4-{1-methoxy-1-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Allyloxy-1-(4-{allyloxy-[4-(2-allyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Allyloxy-1-(4-{1-allyloxy-1-[4-(2-allyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-but-3-enyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Methyl-1-(4-{1-[4-(2-methyl-2-propoxy-propionyl)-phenyl]-1-propoxy-butyl}-phenyl)-2-propoxy-propan-1-on

2-Benzyloxy-1-(4-{benzyloxy-[4-(2-benzyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Benzyloxy-1-(4-{1-benzyloxy-1-[4-(2-benzyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-2-phenylethyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Benzyl-1-(4-{[4-(2-benzyl-2-dimethylamino-butyryl)-phenyl]-benzyloxy-methyl}-phenyl)-2-dimethylamino-butan-1-on

2-Dimethylamino-1-[4-(dimethylamino-{4-[2-dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-butyryl]-phenyl}-methyl)-phenyl]-2-(4-methyl-benzyl)-butan-1-on

2-Ethyl-1-(4-{1-[4-(2-ethyl-2-morpholin-4-yl-pent-4-enoyl)-phenyl]-1-hydroxy-but-3-enyl}-phenyl)-2-morpholin-4-yl-pent-4-en-1-on

1-(4-{1-Hydroxy-1-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenyl]-ethyl}-phenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-phenyl-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-octylsulfanyl-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Dodecylsulfanyl-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-octadecylsulfanyl-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{(2-hydroxy-ethylsulfanyl)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-{4-[[4-(1-hydroxy-cyclohexanecarbonyl)-phenyl]-(2-hydroxy-ethylsulfanyl)-methyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{(2,3-Dihydroxy-propylsulfanyl)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{(3-Dodecyloxy-2-hydroxy-propylsulfanyl)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{Benzylsulfanyl-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-butyryl)-phenyl]-4-tolylsulfanyl-methyl}-phenyl)-2-methyl-butan-1-on

{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylsulfanyl}-essigsäure-octadecylester

3-[[3-(2-Hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylsulfanyl]-propionsäure-dodecylester

2-[Bis-[4-(2-ethyl-2-hydroxy-hexanoyl)-phenyl]-methylsulfanyl]-propionsäure-hexylester

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

a) Etherstrukturen mit Di- und Oligo-alkoholen aus der Liste:

1-(4-[[2-(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[2-(2-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-[[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[2-(2-[[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[(2-[2-(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[(2-[2-[2-(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[[2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{2-(2-{2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(2-(2-{2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[[2-(2-{2-(2-{2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(2-(2-{2-(2-{2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-[[2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-1-methyl-ethoxy)-1-methyl-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{2-(2-{2-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-1-methyl-ethoxy)-1-methyl-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2,3-Bis-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-cyclohexylmethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((4-hydroxymethyl-cyclohexylmethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-benzyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((4-hydroxymethyl-benzyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-cyclohexyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((4-hydroxy-cyclohexyloxy)-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-butoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((5-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-pentyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-hexyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((10-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-decyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((12-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-dodecyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((18-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-octadecyloxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-([3-(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-2-hydroxy-propoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-([2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-3-(3-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-propoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((1-(2,3-Bis-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-propoxymethyl)-2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((3-hydroxy-2,2-bis-hydroxymethyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2,2-bis-hydroxymethyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-2-hydroxymethyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2,2-bis-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((3-hydroxy-2-hydroxymethyl-2-methyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-3-hydroxy-2-methyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-2-methyl-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on :

1-(4-((2,2-Bis-hydroxymethyl-butoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-2-hydroxymethyl-butoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2,2-Bis-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethyl}-butoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

2-Hydroxy-1-(4-((2-[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-[(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-methyl-amino]-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-{Bis-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-[(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{2-[Bis-(2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-amino]-ethoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(2-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-3,5-bis-(2-hydroxy-ethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion

1,3-Bis-(2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-5-(2-hydroxy-ethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion

1,3,5-Tris-(2-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-ethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion

1-(4-{{3-(4-{1-[4-(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1-methyl-ethyl}-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{3-(4-{1-[4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-phenyl]-1-methyl-ethyl}-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy}-[3-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{3-(4-[4-(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-cyclohexylmethyl]-cyclohexyloxy)-2-hydroxy-propoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{3-(4-[4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-cyclohexylmethyl]-cyclohexyloxy)-2-hydroxy-propoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-{{3-(4-[4-(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-2-hydroxy-propoxy)-benzyl]-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(4-(4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-benzyl)-phenoxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(4-(3-(Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-2-hydroxy-propoxy)-butoxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-butoxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(5-(3-(Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-2-hydroxy-propoxy)-pentyloxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(6-(3-(Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-2-hydroxy-propoxy)-hexyloxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((3-(6-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-hexyloxy)-2-hydroxy-propoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-([2-(2-(Bis-[2-(2-(bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy)-ethoxy]-methylsilyloxy)-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

1-(4-((2-(2-(2-(Bis-[2-(2-(2-(bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-methylsilyloxy)-ethoxy)-ethoxy)-ethoxy)-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

b) Urethanstrukturen mit Di- und Oligo-isocyanaten aus der Liste:

(6-(Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino)-hexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-3,5,5-trimethyl-hexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-4-methyl-phenyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-4-methyl-cyclohexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-phenyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(3-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-cyclohexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

[3-({Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-methyl)-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl]-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

(5-Isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexylmethyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

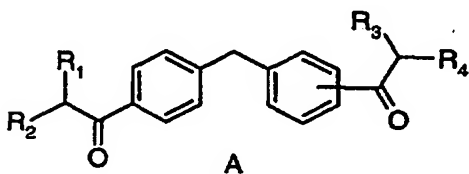
{6-[3,5-Bis-(6-{bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-hexyl)-2,4,6-trioxo-[1,3,5]triazinan-1-yl]-hexyl}-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

{6-[3-(6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-hexyl)-2,4-dioxo-[1,3]diazetidin-1-yl]-hexyl}-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester

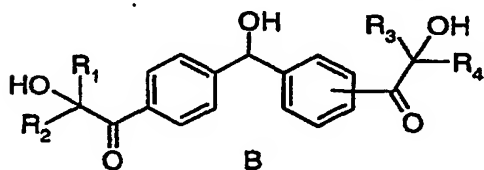
Herstellung der Verbindungen:

Die Herstellung des Isomerengemisches erfolgt gemäss folgendem Schema:

a) Umsetzung von Diphenylmethan mit einem Säurehalogenid der Formel $R_1R_2CH-COHal$ gegebenenfalls weitere Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel $R_3R_4CH-COHal$ in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators, wobei ein Isomerengemisch der Formel A erhalten wird,



b) Halogenierung des Isomerengemisches der Formel A, anschliessende Bromierung und Hydrolyse wobei ein Isomerengemisch der Formel B erhalten wird,



c) gegebenenfalls selektive Substitution der benzylichen Hydroxygruppe im erhaltenen Isomerengemisch der Formel B durch Umsetzung mit einem Alkohol in Gegenwart einer Säure als Katalysator zur Herstellung von Ethern, mit Carbonsäuren zur Herstellung von Estern, mit Isocyanat zur Herstellung von Urethanen, mit Diolen, Dicarbonsäuren und Diisocyanaten zur Herstellung von verbrückten Verbindungen, mit Siloxanen zur Herstellung von Silikonderivaten,

d) gegebenenfalls Umsetzung der alpha Hydroxygruppe im erhaltenen Isomerengemisch der Formel B,

e) gegebenenfalls Trennung der Isomeren.

Die obige Verbindung B ist sowohl ein geeigneter Photoinitiator als auch eine wichtige Zwischenverbindung für weitere Reaktionen.

Die Herstellung des Ketons erfolgt durch Friedel-Crafts-Acylierung, wobei Diphenylmethan in Gegenwart einer Lewis Säure zB mit Isobuttersäurehalogenid umgesetzt wird. Geeignet sind die bekannten Friedel Crafts Katalysatoren wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Eisen-III-chlorid, Wismutchlorid oder Bortrifluorid. Bevorzugt ist Aluminiumchlorid.

Bei der vorliegenden Friedel-Crafts-Reaktion kann der Aromat und der Katalysator vorgelegt und das Säurehalogenid zudosiert werden, wie in der deutschen Offenlegungsschrift DE 30 08 411 A1 (1980) von Merck beschrieben.

Es ist aber auch möglich den Aromaten und das Säurehalogenid vorzulegen und den Katalysator zuzugeben.

Es wurde gefunden, dass die Reihenfolge der Zugabe der Reagentien für den Erfolg der Reaktion entscheidend ist. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn der Aromat und das Säurehalogenid vorgelegt werden und der Katalysator, vorzugsweise Aluminiumchlorid langsam zudosiert wird.

Geeignet sind alle Lösungsmittel, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inert sind, wie z.B. Ethylenchlorid, Trichlorethylen, Methylenchlorid, Tetrachlorethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Kohlenstoffdisulfid, Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan und Nitrobenzol. Bevorzugt ist Chlorbenzol oder ortho-Dichlorbenzol.

Die Reaktionstemperatur beträgt -20°C bis 20°C vorzugsweise 0°C bis 10°C, besonders bevorzugt 0°C bis 5°C.

Für die Reaktion wird ein Überschuss an Säurehalogenid bezogen auf Diphenylmethan verwendet, von 1,8 bis 2,8 Äquivalenten, bevorzugt 2,0 bis 2,6 Äquivalenten, besonders bevorzugt 2,2 bis 2,4 Äquivalenten. Säurechlorid ist gegenüber Säurebromid bevorzugt.

Für die Reaktion wird ein Überschuss an Aluminiumchlorid bezogen auf Diphenylmethan verwendet, von 1,9 bis 2,9 Äquivalenten, bevorzugt 2,0 bis 2,7 Äquivalenten, besonders bevorzugt 2,3 bis 2,5 Äquivalenten. Der Überschuss an Aluminiumchlorid soll mindestens so gross sein wie der Überschuss an Säurehalogenid.

Bei einer weiteren Variante kann das Aluminiumchlorid mit dem Lösungsmittel vorgelegt werden und das Säurehalogenid im Überschuss bei -20°C bis 10°C unter Kühlung zugetropft werden. Dann kann der Aromat langsam bei -20°C bis 10°C unter Kühlung zudosiert werden.

Das Keton der Stufe (a) fällt als Isomerengemisch an und kann ohne isoliert zu werden direkt in Stufe (b) einer Enol-Halogenierung, vorzugsweise Enol-chlorierung und anschliessender Bromierung unterzogen werden. Die Bromierung kann radikalisch erfolgen, wobei Licht als Radikalbildner fungiert. Es können aber auch übliche Radikalbildner wie Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril eingesetzt werden.

Anschliessende Hydrolyse mit wässrigem Alkalihydroxid (Stufe c) ergibt das rohe Isomerengemisch gelöst in der organischen Phase.

Die benzyllische Hydroxygruppe ist substituierbar und kann beispielsweise selektiv umgesetzt werden

mit einem Alkohol in Gegenwart einer Säure als Katalysator zur Herstellung von Ethern,
mit Carbonsäuren zur Herstellung von Estern,
mit Isocyanat zur Herstellung von Urethanen,
mit Siloxanen zur Herstellung von Silikonderivaten,
mit Diolen, Dicarbonsäuren und Diisocyanaten zur Herstellung von verbrückten Verbindungen,

Geeignete Diole, Diisocyanate und Siloxane sind in obiger Liste zusammengefasst.

Die Umsetzung der alpha Hydroxygruppen kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie beispielsweise in EP-A 003002, EP 138754B1 oder US 5977357 beschrieben. Die europäische Patentanmeldung EP-A 003 002 beschreibt die Verwendung von speziellen Ketonen als Fotoinitiatoren. Die Ketone haben ein tertiäres alpha C-Atom, welches durch eine Hydroxyl-oder Aminogruppe oder deren Verätherungs- oder Silylierungsprodukt substituiert ist. Die Europäische Patentschrift EP 138754B1 beschreibt photohärtbare Gemische, die alpha-Aminogruppen enthalten. Ebenso beschreibt US Patent 5977357 die Herstellung von Photoinitiatoren, die alpha-Aminogruppen enthalten.

Bei der Herstellung der Substanzen sind oft Gemische zu erwarten: mono-, bis-, tris-, tetra-Derivate, usw., auch para,para und meta,para von der Struktur her.

Die neuen Verbindungen der Formeln I und II eignen sich ganz allgemein als Fotoinitiatoren.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Zusammensetzung bestehend aus

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung,

(B) einem Fotoinitiator der Formel I und II

(C) gegebenenfalls weiteren Additiven,

(D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

Geeignete ethylenisch ungesättigten Verbindung (A)

Die ungesättigten Verbindungen (A) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein.

Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind

(Meth)acrylsäure und deren Salze,

(Meth)acrylsäureester, z.B. **Alkylester** wie Methyl, Ethyl, 2-Chlorethyl, N-Dimethyl-aminoethyl, n-Butyl, Isobutyl-, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Isobornyl [2-exobornyl] ester,

Phenyl, Benzyl und o-, m- und p-Hydroxyphenyl ester,

Hydroxyalkylester z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 3,4-Dihydroxybutyl oder Glycerol [1,2,3-propanetriol] ester,

Epoxyalkylester z.B. Glycidyl, 2,3-Epoxybutyl, 3,4-Epoxy butyl, 2,3-Epoxycyclohexyl, 10,11-epoxyundecyl ester,

(Meth)acrylamide, N-substituierte (Meth)acrylamide, z.B. N-Methylolacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Hexylacrylamid, N-Hexyl-methacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Cyclohexylmethacrylamid- , N-Hydroxyethyl-acrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Benzyl-methacrylamid, N-Nitrophenylacrylamid, N-Nitrophenylmethacrylamid, N-Ethyl-N-phenyl-acrylamid, N-Ethyl-N-phenylmethacrylamid, N-(4-Hydroxyphenyl)acrylamid, und N-(4-Hydroxyphenyl)methacrylamid, IBMAA (N-Isobutoxymethyl acrylamid, (Meth)acrylnitrile

Ungesättigte Säureanhydride wie Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid, 2-Chlormaleinsäureanhydrid,

Ungesättigte Ester wie Maleinsäureester, Phthalsäureester, Itaconsäureester [Methylenbernsteinsäureester]

Styrole wie Methylstyrol, Chlormethylstyrol und o-, m-, und p-Hydroxystyrol, Divinylbenzol.

Vinylether wie Isobutyl vinylether, Ethyl vinylether, 2-Chlorethyl vinylether, Hydroxyethyl vinylether, Propyl vinylether, Butyl vinylether, Isobutyl vinylether, Octyl vinylether und Phenyl vinylether.

Vinyl- und Allylester wie Vinylacetat, Vinylacrylat, Vinyl chloracetat, Vinylbuttersäureester und Vinyl benzoessäureester, Divinyl succinat, Diallyl phthalat, Triallyl phosphat.

Vinylchlorid und Vinylidenechlorid,

Isocyanurate wie Triallyl isocyanurat und Tris(2-acryloylethyl) isocyanurat,

N-Vinyl heterocyclische Verbindungen wie N-Vinylpyrrolidone oder substituierte N-Vinylpyrrolidone, N-Vinylcaprolactam oder substituierte N-Vinylcaprolactame, N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyridin.

Weitere Beispiele geeigneter Ester sind:

Diacrylatester wie 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA), Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycol diacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Hexamethylenglycoldiacrylat und Bisphenol A diacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolethantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Tripentaerythritoctaacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acyrat, 1,4-Cyclohexandiacyrat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Häufig werden auch Acrylsäureester alkoxylierter Alkohole eingesetzt, z.B. Glycerinethoxylat Triacyrat, Glycerinpropoxylat Triacyrat, Trimethylolpropanethoxylat Triacyrat, Trimethylolpropanpropoxylat Triacyrat, Pentaerythritethoxylat Tetraacyrat, Pentaerythritpropoxylat Triacyrat, Pentaerythritpropoxylat Tetraacyrat, Neopentylglycolethoxylat Diacyrat, Neopentylglycolpropoxylat Diacyrat.

Beispiele höhermolekularer ungesättigter Verbindungen (Oligomere, Prepolymere) sind Ester von ethylenisch ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für geeignete mono- oder polyfunktionelle ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Es können aber auch gesättigte Di- oder Polycarbonsäuren in Mischung mit ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete gesättigte Di- oder Polycarbonsäuren umfassen beispielsweise Tetrachlorphthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Heptandicarbonsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure usw.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -

hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Bevorzugt sind methacrylierte Epoxyester, methacrylierte Polyester, Polyester, die Vinylgruppen tragen, methacrylierte Polyurethane, methacrylierte Polyether und Polyole.

Geeignete Komponenten (A) sind auch Acrylate, die durch die Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen modifiziert wurden, wie z.B. in US 3,844,916 von Gaske, in EP 280,222 von Weiss et al., in US 5,482,649 von Meixner et al. oder in US 5,734,002 von Reich et al. beschrieben wird. Diese aminmodifizierten Acrylate werden auch als Aminacrylate bezeichnet. Aminacrylate sind z.B. unter der Bezeichnung EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 von UCB Chemicals, unter der Bezeichnung Laromer PO 83F, Laromer PO 84F, Laromer PO 94F von BASF, unter der Bezeichnung PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F von Cognis oder unter der Bezeichnung CN501, CN503, CN550 von Cray Valley sowie GENOMER 5275 von Rahn.

Weiterhin können kationisch UV-härtbare Zusammensetzungen als Komponente (A) verwendet werden. Diese Systeme enthalten typischerweise aliphatische und/oder aromatische Epoxide, mindestens einen Polyol oder Polyvinyl Polyol, sowie mindestens einen, Kationen erzeugenden, Fotoinitiator. Die genannten Epoxide, Polyole und Polyvinyl Polyole sind in der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. Die üblicherweise benutzten Fotoinitiatoren sind Iodonium- und Sulfoniumsalze, wie beispielsweise in US6306555 beschrieben. Darüber hinaus können den genannten kationisch UV-härtbaren Zusammensetzungen ethylenisch ungesättigte Verbindungen zugesetzt werden.

Den Zusammensetzungen, welche im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, können auch Lösungsmittel oder Wasser zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannte, insbesondere in der Lacktechnologie übliche Lösungsmittel. Beispiele sind verschiedene organische Lösungsmittel, wie etwa Ketone, z.B. Methylethylketon, Cyclohexanon; aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder Tetramethylbenzol; Glycolether, wie Diethylenglycolmonoethylether, Dipropylenglycoldiethylether; Ester, wie z.B. Ethylacetat; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Octan, Decan; oder Petroleum-Lösungsmittel, wie z.B. Petrolether.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (A) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiierbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie z.B. in der EP 012339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage

kommen ausserdem beispielsweise die in der EP 033896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 041125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind z.B. der DE 2936039 zu entnehmen.

Ist die Verbindung (A) ein Harz mit freien OH-Gruppen, so kann die benzyllische oder benzhydrolische Hydroxygruppe der Verbindung der Formel I durch Veretherung an die ungehärteten und gehärteten Harze gebunden werden. Dieser Vorgang kann durch (Lampen)-wärme oder Säurespuren beschleunigt werden.

Solche Harze sind beispielsweise Epoxyacrylate aus Glycidylethern und Acrylaten, Acrylate mit Diolen und Polyolen wie z.B. Pentaerythrol triacrylat oder hydroxylierte Polyester wie Trimethylolpropan / Polycaprolacton (Markennamen: Capa 301; Capa 305; Capa 310; Niax PCP 0300; Niax Polyol PCP 0300; PCL 305; PCP 0300; Placel 305; Placel 312; Polycaprolactone, sru, ester with trimethylolpropane; T 301; Tone 030; Tone 0301) Weitere Beispiele sind OTA480 von uCB Photomer 4094 von Cognis.

Ist die Verbindung (A) ein Harz mit freien Isocyanat-Gruppen, so kann die benzyllische oder benzhydrolische Hydroxygruppe der Verbindung der Formel I ebenfalls durch Urethan-Bildung an die ungehärteten und gehärteten Harze gebunden werden

Ist die Verbindung (A) ein Harz mit freien Carboxyl-Gruppen, so kann die benzyllische oder benzhydrolische Hydroxygruppe der Verbindung der Formel I ebenfalls durch Veresterung an die ungehärteten und gehärteten Harze gebunden werden. Ein solches Harz ist beispielsweise Photomer 5429.

Somit entstehen neue Zusammensetzungen ohne Substanzverlagerung des Fotoinitiators. Der Einsatz von Fotoinitiatoren ohne oder mit sehr geringer Migration ist vor allem bei Zusammensetzungen wichtig, die zur Lebensmittelumhüllung dienen.

Die fotopolymerisierbaren Verbindungen (A) können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

In der Komponente (A) können auch Bindemittel enthalten sein, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den fotopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie z.B. Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5'000-2'000'000, bevorzugt 10'000-1'000'000. Beispiele sind: homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglycolterephthalat) und Poly(hexamethylenglycolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-fotopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Unter Melaminharzen sind nicht nur Kondensate von Melamin (=1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin) sondern auch solche von Melaminderivaten zu verstehen. Allgemein handelt es sich um ein filmbildendes Bindemittel, basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vorwiegend auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele hierfür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid-, Polyurethanharze und deren Gemische. Die Mitverwendung von thermisch

härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die sowohl fotopolymerisiert werden und auch thermisch vernetzt werden.

In der Komponente (A) können auch filmbildende Bindemittel enthalten sein, basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vorwiegend auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele hierfür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid-, Polyurethanharze und deren Gemische. Beispiele dafür sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991 beschrieben.

Das Bindemittel kann ein kalt aushärtbares oder ein heiß aushärtbares Bindemittel sein, wobei die Zugabe eines Härtungskatalysators vorteilhaft sein kann. Geeignete Katalysatoren, die die Aushärtung des Bindemittels beschleunigen, sind beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, S.469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

WO99/03930; WO2000/010974 oder WO2000/020517 von DSM beschreiben maleimidmodifizierte Bindemittel. Derartige maleimidmodifizierte Bindemittel können ebenfalls vorhanden sein.

Spezielle Bindemittel sind:

1. Lacke auf Basis von kalt- oder heiß-vernetzbaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxid- oder Melaminharzen oder Mischungen solcher Harze, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtungskatalysators;
2. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
3. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von thiolgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
4. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten, die während des Einbrennens deblockiert werden; gegebenenfalls ist auch die Zugabe von Melaminharzen möglich;

5. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Urethanen oder Polyurethanen und hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen;
6. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Urethanacrylaten oder Polyurethanacrylaten mit freien Amingruppen in der Urethanstruktur und Melaminharzen oder Polyetherharzen, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtekatalysators;
7. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
8. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglycolat-methylester;
9. Zweikomponentenlacke auf Basis von carboxyl- oder amingruppenhaltigen Polyacrylaten und Polyepoxiden;
10. Zweikomponentenlacke auf Basis von anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente;
11. Zweikomponentenlacke auf Basis von acrylathaltigen Anhydriden und Polyepoxiden;
12. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)oxazolinen und anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
13. Zweikomponentenlacke auf Basis von ungesättigten (Poly)Acrylaten und (Poly)malonaten;
14. Thermoplastische Polyacrylatlacke auf Basis von thermoplastischen Acrylatharzen oder fremdvernetzenden Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen;
15. Lacksysteme, insbesondere Klarlacke, auf Basis von malonatblockierten Isocyanaten mit Melamin-Harzen (z.B. Hexamethoxymethylmelamin) als Vernetzer (sauerkatalysiert);
16. UV-härtbare Systeme auf Basis von oligomeren Urethanacrylaten und/oder Acylatacrylaten gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Oligomeren oder Monomeren;
17. Dual-Cure-Systeme, die zuerst thermisch, dann UV-gehärtet werden oder umgekehrt, wobei Bestandteile der Lackzusammensetzung Doppelbindungen enthalten, die durch UV-Licht und Fotoinitiatoren und/oder durch Elektronenstrahlhärtung zur Reaktion gebracht werden können.

Es können sowohl 1-Komponenten- (1K) als auch 2-Komponentensysteme (2K) als Bindemittel verwendet werden. Beispiele für solche Systeme sind in Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints und Coatings, Seite 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991), beschrieben.

Eine Optimierung der Zusammensetzung ist möglich durch spezielle Anpassung der Formulierung, z.B. durch Variation des Bindemittel/Vernetzer Verhältnisses. Solche Massnahmen sind dem Fachmann in der Lacktechnologie geläufig.

Additive (C)

Die fotopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Fotoinitiator verschiedene Additive (C) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl (4-Hydroxy-TEMPO) und Derivate davon, z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-yl)-decandioat oder Polyalkyl-piperidin-N-oxyl Radikale, 3-Aryl-benzofuran-2-on und Derivate davon z.B. 5,7-Di-tert-butyl-3-phenyl-3H-benzofuran-2-on (wie z.B. in WO 01/42313 beschrieben), Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden.

Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-

hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]-benzotriazol.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- α -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyl-

endiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetra(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat, Tetra(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaz-a-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan, 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]decan-2,4-dion, 1,1-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl-oxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl-oxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Diester der 4-Methoxymethylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-piperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]-siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilid und

dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-dialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecyl-pentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss können, falls die Formulierung Bindemittel enthält, zusätzlich auch thermische Trocknungs- bzw. Härtungskatalysatoren als zusätzliche Additive (C) der Formulierung zugegeben werden. Mögliche Trocknungskatalysatoren, bzw. thermische Härtungskatalysatoren, sind beispielsweise organische Metallverbindungen, Amine oder/und Phosphine. Organische Metallverbindungen sind z.B. Metallcarboxylate, insbesondere solche der Metalle Pb, Mn, Hf, Co, Zn, Zr oder Cu, oder Metallchelate, insbesondere solche der Metalle Hf, Al, Ti oder Zr oder Organometallverbindungen wie z.B. Organozinnverbindungen. Beispiele für Metallcarboxylate sind die Stearate von Pb, Mn oder Zn, die Octoate von Co, Zn oder Cu, die Naphthenate von Mn und Co oder die entsprechenden Linoleate oder Tallate. Beispiele für Metallchelate sind die Aluminium-, Titan- oder Zirkonium-Chelate von Acetylaceton, Ethylacetylacetat, Salicylaldehyd, Salicylaldoxim, o-Hydroxyacetophenon oder Ethyl-trifluoracetylacetat und die Alkoxide dieser Metalle. Beispiele für Organozinnverbindungen sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinndioctat. Beispiele für Amine sind vor allem tertiäre Amine, wie z.B. Tributylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin oder Diazabicyclooctan (Triethylendiamin) sowie deren Salze. Weitere Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Trimethylbenzylammoniumchlorid. Als Härtungskatalysator können auch Phosphine verwendet werden, wie z.B. Triphenylphosphin. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise auch in J. Bielemann, Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, Seite 244-247 beschrieben. Beispiele sind Carbonsäuren, wie etwa p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dinonylnaphthalinsulfonsäure oder Dinonylnaphthalindisulfonsäure. Verwendet werden können beispielsweise auch latente oder blockierte Sulfonsäuren, wobei die Blockierung der Säure ionogen oder nicht-ionogen sein kann.

Der Einsatz solcher Katalysatoren erfolgt in dem Fachmann bekannten in der Technik üblichen Konzentrationen.

Zur Beschleunigung der Fotopolymerisation können als weitere Additive (C) Amine zugesetzt werden, vor allem tertiäre Amine, wie z.B. Tributylamin, Triethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, Michlers Keton, N-Methyldiethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, Diazabicyclooctan (Triethylendiamin), 18-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) sowie deren Salze. Weitere Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Trimethylbenzylammoniumchlorid. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen

Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Eine Beschleunigung der Fotopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Fotosensibilisatoren als weitere Additive (C) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Fotosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang, insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe eines zusätzlichen Additivs (C) welches eine unter thermischen Bedingungen radikalbildende Komponente ist, wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (C) sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, z.B. Kaolin, Talk, Barytr, Gips, Kreide oder silikatische Füllstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glas-kugeln oder pulverisierten Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele

sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatas-Typ, Russ, Zinkoxid, wie Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Bismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazol- und Chinophthalonpigmente.

Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in in der Technik üblichen Mengen beigelegt, beispielsweise in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, oder 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften.

Die vorstehend beschriebenen Additive (C) sind in der Technik üblich und werden demnach in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

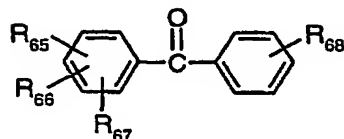
Weitere Fotoinitiatoren (D)

Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Fotoinitiatoren (D) verwendet werden, z.B. Gemische mit Campherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten (z.B. 1-[4-(4-Benzoyl-phenylsulfanyl)-phenyl]-2-methyl-2-(toluol-4-sulfonyl)-propan-1-on), Acetophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, wie z.B. Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]-propanon], 2-Dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-on, 2-Methyl-1-(4-methylsulfanyl-phenyl)-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzil-

ketalen, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, z.B. Methylbenzoylformiat, dimeren Phenylglyoxalaten, z.B. Oxo-phenylelessigsäure-2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethylester, Perestern, z.B. Benzophenon-tetracarbonsäureperestern wie z.B. in EP 126541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-diphenylphosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxiden, Halomethyltriazinen, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol / Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenylbisimidazol zusammen mit 2-Mercaptobenzthiazol, Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan, Borat-Fotoinitiatoren oder O-AcyloximFotoinitiatoren, wie z.B. in GB 2339571 beschrieben.

Besonders erwähnt sind Gemische mit folgenden Fotoinitiatoren:

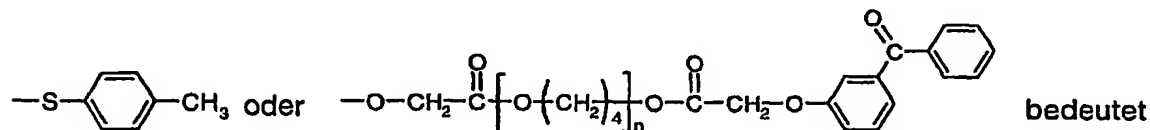
Benzophenone der Formel



worin

R_{65} , R_{66} und R_{67} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor oder $N(C_1$ - C_4 -alkyl) $_2$ bedeuten;

R_{68} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, $N(C_1$ - C_4 -alkyl) $_2$, $COOCH_3$,



bedeutet

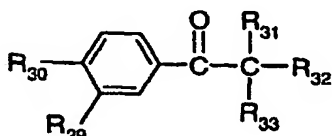
n eine ganze Zahl von 2-10 bedeutet,

Ein Beispiel ist:

ESACURE TZT® erhältlich von Lamberti, (Mischung von 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon.

Benzophenon, Darocur® BP

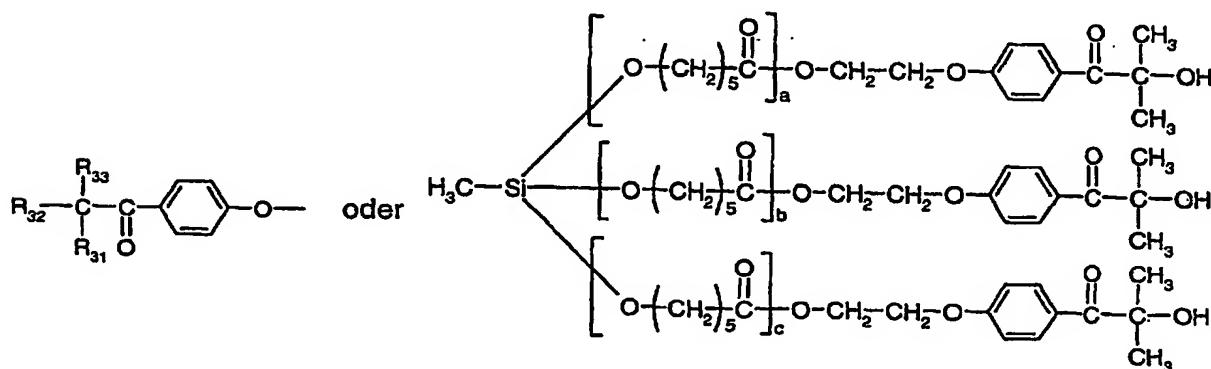
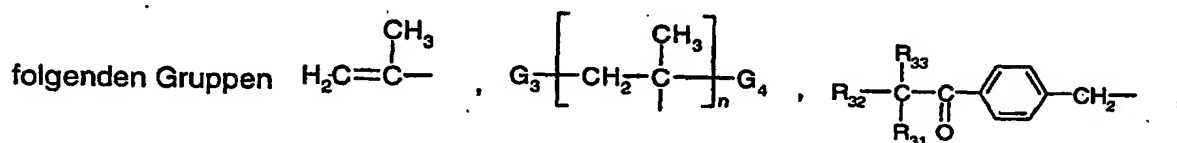
Alpha-hydroxyketone, Alpha-alkoxyketone oder alpha Aminoketones der Formel



worin

R_{29} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy bedeutet;

R_{30} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_{47}$, Morpholino, SCH_3 , eine der



bedeutet mit a , b und $c = 1-3$ und $n = 2-10$.

G_3 und G_4 sind unabhängig voneinander Endgruppen von polymeren Strukturen insbesondere Wasserstoff oder Methyl,

R_{47} Wasserstoff, $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ bedeutet;

R₃₁ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-alkyl bedeutet;

R₃₂ und **R₃₃** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl; oder unsubstituiertes Phenyl oder Benzyl bedeuten oder Phenyl und Benzyl welches substituiert ist durch C₁-C₁₂-Alkyl; oder **R₃₂** und **R₃₃** zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1 bis 20 steht;

wobei **R₃₁**, **R₃₂** und **R₃₃** nicht alle gleichzeitig C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl bedeuten.

Beispiele sind:

1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton (IRGACURE®184) oder IRGACUR® 500 (eine Mischung von IRGACURE®184 mit Benzophenon);

2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on; (IRGACURE®907)

2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1; (IRGACURE®369)

1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on; (IRGACURE®2959)

2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (IRGACURE®651)

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on; (DAROCUR® 1173)

2-Dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-on;

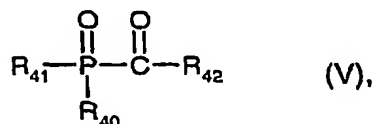
2-Benzyl-1-(3,4-dimethoxy-phenyl)-2-dimethylamino-butan-1-on;

2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-benzyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on;

2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenoxy]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on,

Irgacure- und Darocur- sind Produkte der Ciba Specialty Chemicals Inc.

Acylphosphinoxide der Formel



worin,

R_{40} und R_{41} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkylthio oder $NR_{52}R_{53}$ substituiert sind, oder R_{40} und R_{41} einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt oder $-(CO)R_{42}$ bedeuten;

R_{42} Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder/und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind, oder R_{42} einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt;

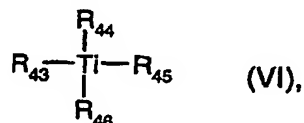
R_{52} und R_{53} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, welches gegebenenfalls mit O-Atomen unterbrochen ist und welches unsubstituiert oder mit OH oder SH substituiert ist bedeuten; oder R_{52} und R_{53} C_2 - C_{12} -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl darstellen.

Beispiele sind:

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxid IRGACURE[®] 819

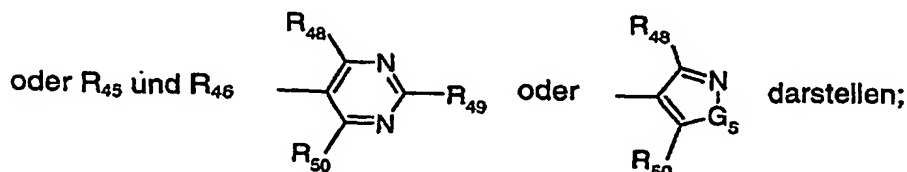
2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid; Darocur[®] TPO

Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentylphosphineoxid Titanocene der Formel



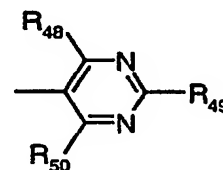
R_{43} und R_{44} unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl darstellen;

R_{45} und R_{46} unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer der beiden ortho-Positionen zur Titan-Kohlenstoff-Bindung mit Fluoratomen oder CF_3 substituiert ist und welches am aromatischen Ring als weitere Substituenten unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl, Di(C_1 - C_{12} -Alkyl)aminomethyl, Morpholinomethyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Trimethylsilyl, Formyl, Methoxy oder Phenyl substituiertes Pyrrolinyl oder Polyoxaalkyl enthalten kann,



R_{48} , R_{49} und R_{50} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenylthio oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,

wobei R_{48} und R_{50} nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind und im Rest



mindestens ein Rest R_{48} oder R_{50} C_1 - C_{12} Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet;

G_5 O, S oder NR_{51} ist; und

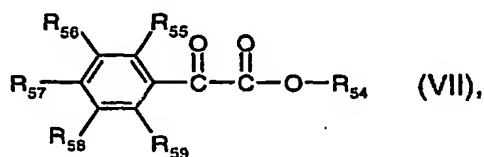
R_{51} C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl darstellt;

Beispiele sind

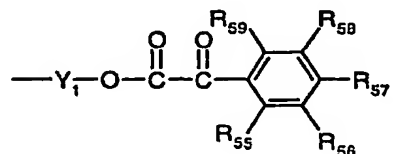
Bis(eta-5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phenyl) titanium
IRGACURE® 784

Bis(2,6-difluorophenyl)bis[(1,2,3,4,5-eta)-1-methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl] -titanium
IRGACURE® 727

Phenylglyoxalate der Formel



R_{54} ist Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe



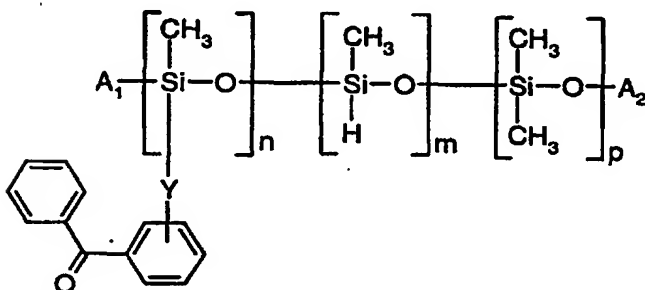
R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} und R_{59} unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_{12} -Alkyl, welches unsubstituiert oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Halogen oder CN substituiert ist

und welches gegebenenfalls durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen sein kann; oder R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} und R_{59} C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -alkythio oder $NR_{52}R_{53}$ darstellen; Y_1 einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest, insbesondere C_1 - C_{12} -Alkylen, darstellt.

Ein Beispiel ist:

Oxo-phenylelessigsäure-2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethylester;

Oberflächenaktive Fotoinitiatoren wie in WO02/48204 beschrieben.



A₁ ist Methyl oder -O-Si(CH₃)₃

A₂ ist Methyl oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;

Y ist $-(CH_2)_a-$, $-(CH_2)_a-O-$, $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-$ oder $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_a-O-$.

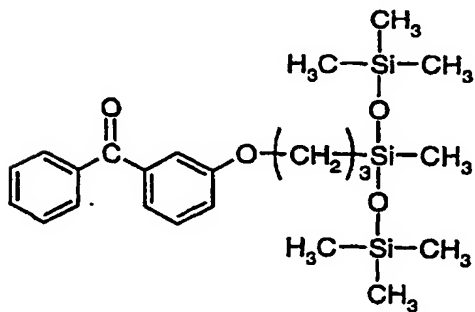
a und b 1-10

n 1 -10

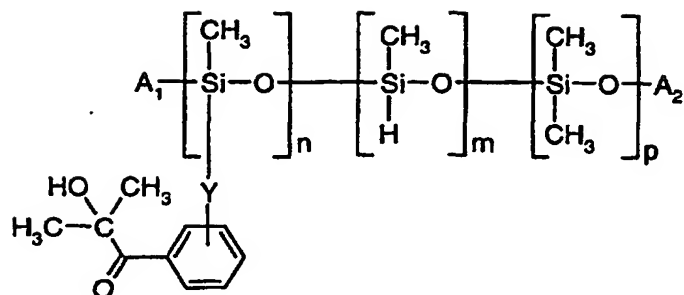
m 0.-25

p 0 -25.

Ein Beispiel ist



Siloxane-modifizierte Hydroxy-Ketone wie in EP 1072326 beschrieben,



A₁ ist Methyl oder -O-Si(CH₃)₃

A₂ ist Methyl oder -Si(CH₃)₃;

Y ist -(CH₂)_a- (CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- oder -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-

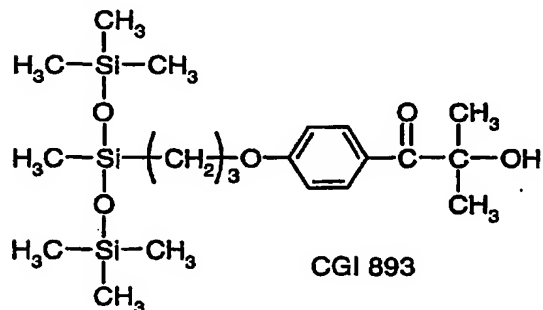
a und b 1-10

n 1-10

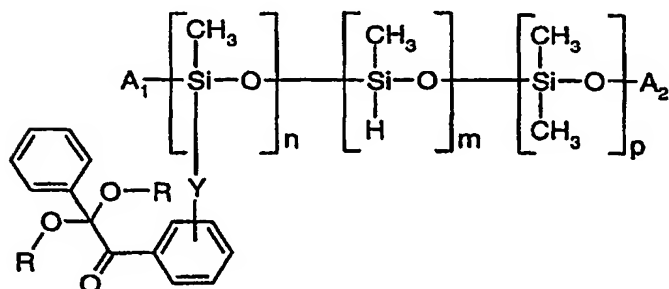
m 0-25

p 0-25.

Ein Beispiel ist



Oberflächenaktive BDK Benzoino wie in WO 02/48203 beschrieben

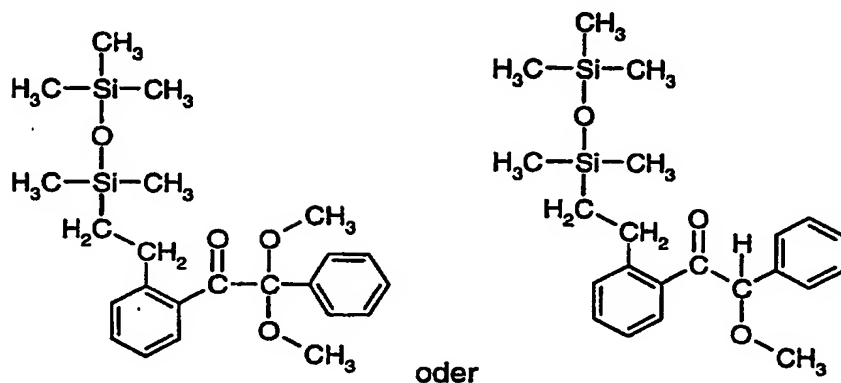


R ist H oder C₁-C₄alkyl

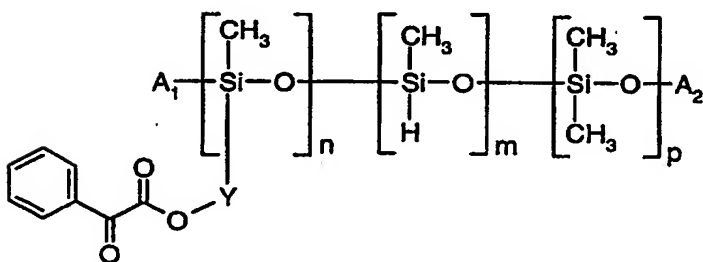
A₁ ist Methyl oder -O-Si(CH₃)₃

A_2	ist Methyl oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;
Y	ist $-(\text{CH}_2)_a-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ oder $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$
a und b	1-10
n	1-10
m	0-25
p	0-25.

Beispiele sind:

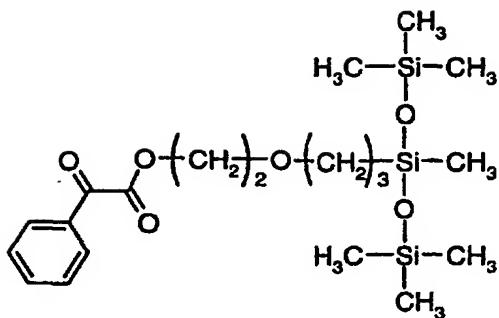


Monomere und dimere Arylglyoxalsäureester mit Siloxan modifiziert wie in WO 02/14439 beschrieben.

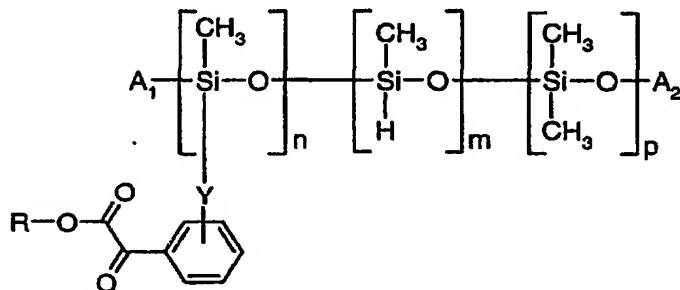


A_1	ist Methyl oder $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
A_2	ist Methyl oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;
Y	ist $-(\text{CH}_2)_a-$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ oder $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$
a und b	1-10
n	1-10
m	0-25
p	0-25.

Ein Beispiel ist:

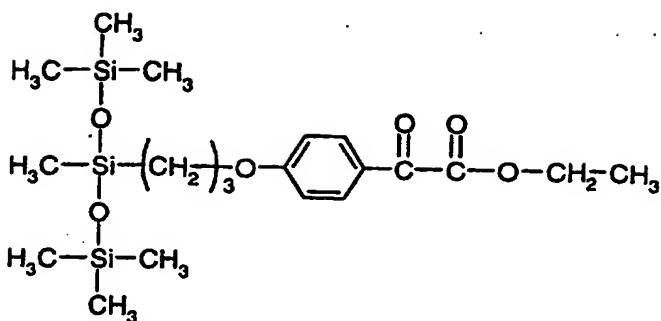


Monomere und dimere Arylglyoxalsäureester mit Siloxan modifiziert wie in WO 02/14326 beschrieben

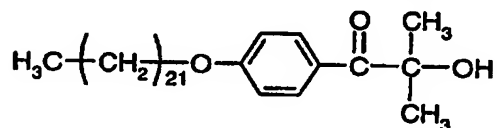


- R ist C₁-C₄alkyl
A₁ ist Methyl oder -O-Si(CH₃)₃
A₂ ist Methyl oder -Si(CH₃)₃;
Y ist -(CH₂)_a- (CH₂)_a-O-, -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a- oder -(CH₂)_b-O-(CH₂)_a-O-
a und b 1-10
n 1-10
m 0-25
p 0-25.

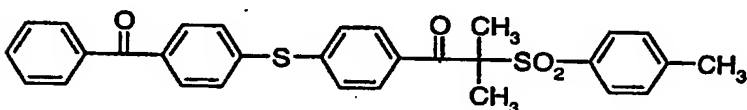
Ein Beispiel ist



Langkettige alkylmodifizierte Hydroxyketone case 22287, wie beschrieben in WO 02/48202, z.B. 1-(4-Docosyloxy-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanone



Ein weiteres Beispiel für ein Benzophenonderivat ist 1-[4-(4-Benzoylphenylsulfanyl)phenyl]-2-methyl-2-(4-methylphenylsulfonyl)propan-1-on, erhältlich als Esacure 1001 von Lamberti:



Die fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Fotoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Fotoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Fotoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also sowohl auf den Fotoinitiator (B) als auch auf die Fotoinitiatoren (B) + (D).

Verwendung

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise in Ueberdrucklacken, als Druckfarbe, als Inkjet-Tinte, als Klarlack, als Weisslack, als bunt-pigmentierter Lack, z.B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holo-

graphische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als druck-sensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als fotostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern (Color Filter) für jeden Bildschirmtyp oder zum Erzeugen von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz-Anzeigen, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgittern), zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie -Verfahren, wie es z.B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können), von Feinschichten (gel coats) und dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. Die Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von optischen Linsen, z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel Linsen, sowie zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln oder Implantaten.

Die Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften verwendet werden, wie sie z.B. in der DE 19700064 und EP 678534 beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen Fotoinitiatoren sind auch geeignet zur Verwendung in UV-härtbaren Klebstoffen. Dabei kann es sich sowohl um Heissklebstoffe als auch um solche basierend auf wässrigen Lösungen oder in anderen Lösungsmitteln handeln. Insbesondere sind druckempfindliche Klebstoffe geeignet. Solche Klebstoffe enthalten beispielsweise mindestens eine Gummikomponente, mindestens ein Harz als Klebevermittler (tackyfier) und mindestens eine Öl-Komponente, beispielsweise im Gewichtsverhältnis 30:50:20. Als Klebevermittler (oder tackyfier) sind natürliche oder synthetische Harze geeignet. Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, ebenfalls geeignete Öle und Gummikomponenten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung

von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Ueberdrucklacke sowie pigmentierte dünne Beschichtungen (Schichtdicke $< 20 \mu\text{m}$), wie z.B. Druckfarben, die in Druckverfahren wie z.B. Flexodruck, Offsetdruck, Siebdruck, Tiefdruck, Buchdruck, Tampondruck und Inkjet eingesetzt werden.

Ueberdrucklacke bestehen typischerweise aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie oligomeren und/oder monomeren Acrylaten. Weiterhin können Aminacrylate enthalten sein.

Wie oben erwähnt können die Ueberdrucklacke und Druckfarben auch weitere Fotoinitiatoren und Coinitiatoren enthalten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Fotoinitiatoren oder fotoinitiiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z.B. Maleaten, Fumarate, Vinylethern, (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z.B. Methylacrylamido-glycolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Fotoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemässen Fotoinitiator (bzw. Fotoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z.B. in der DE 4228514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die in der EP 636669 beschriebenen Pulverlackformulierungen enthalten beispielsweise a) ein ungesättigtes Harz aus der Gruppe der (semi)kristallinen oder amorphen ungesättigten Polyester, ungesättigten Polyacrylate oder Mischungen davon mit ungesättigten Polyestern, wobei solche, die sich von Maleinsäure oder Fumarsäure ableiten besonders bevorzugt sind; b) ein oligomeres oder polymeres Vernetzungsmittel mit Vinylether-, Vinylester- oder (Meth)acrylat-funktionellen

Gruppen, wobei Vinylether Oligomere besonders bevorzugt sind, wie etwa divinylether-funktionalisierte Urethane; c) den Fotoinitiator.

Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z.B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z.B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z.B. Holz oder Kunststoffe. Es können, falls die Pulverlacke auf nicht wärmeempfindliche Substrate, z.B. Metalle (Fahrzeugbeschichtungen), appliziert werden sollen, jedoch auch "dual cure" Pulverlackformulierungen mit den erfindungsgemässen Fotoinitiatoren bereit gestellt werden. Solche Formulierungen sind dem Fachmann bekannt, werden sowohl thermisch als auch UV-gehärtet und können beispielsweise US 5922473 entnommen werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch als wässrige Dispersion, beispielsweise 0,5-5%ig, vorzugsweise 0,5-2%ig, in Polymer-Dispersionen wie beispielsweise in wasserhaltigen Polyurethandispersionen, sogenannten PUD's eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen fotohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension oder ein Pulver auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Aufwalzen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination auf das endgültige Substrat aufzutragen. Beispiele für Arten der Applikation sind z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol.A18, pp. 491-500 zu entnehmen.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet.

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Zusammensetzungen, die zur Beschichtung von Glasfasern geeignet sind, sowohl für die inneren als auch für die mittleren und äusseren Schichten. Die beschichteten Glasfasern können auch zu Bündeln zusammengefasst werden und diese Bündel werden abermals beschichtet. Diese Überzugsschichten enthalten UV-härtbare Oligomere, UV-härtbare Monomere sowie mindestens einen Fotoinitiator und Zusätze.

Zur Beschichtung von Glasfasern eignen sich alle UV-härtbaren Oligomere. Bevorzugt werden Oligomere mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 500, z. B. 500-10'000, 700-10'000, 1000-8000 oder 1000-7000. Besonders geeignet sind Urethan-

Oligomere oder Urethanmethacrylate, sowie Mischungen mit weiteren Oligomeren, wie z. B. in US 6,136,880 beschrieben.

Das UV-härtbare Monomer kann dazu dienen, die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung zu beeinflussen und eine gewünschte Viskosität, beispielsweise im Bereich von 1000-10000 mPas, einzustellen. So werden beispielsweise geeignete niederviskose funktionalisierte Monomere (Monomere enthaltend Acrylatreste, Vinyletherreste, Polyetherreste oder Reste höherer Alkylether) in einer Menge von 10-90 Gew% eingesetzt. Beispiele für geeignete Monomere sind in US 6,136,880 beschrieben. US 6,136,880 ist als Referenz Bestandteil der Erfindung.

Um die Haftungseigenschaften zu verbessern, können geeignete Zusammensetzungen ferner Polysiloxane enthalten, wie in US 5,595,820 beschrieben.

Die Zusammensetzung kann weitere Additive enthalten, wie oben (Kapitel Additive) beschrieben. Genannt seien z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, UV-Absorber wie z. B. ^{RTM}IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, ^{RTM}TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (kommerziell erhältlich von Ciba Specialty Chemicals), ^{RTM}ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, ^{RTM}SUMISORB TM-061 (kommerziell erhältlich von Sumitomo Chemical Industries Co.), ^{RTM}SEESORB.102, 103, 501, 202, 712, 704 (kommerziell erhältlich von Sypro Chemical Co., Ltd.), ^{RTM}SANOL LS770 (kommerziell erhältlich von Sankyo Co. Ltd.) Besonders vorteilhaft sind Kombinationen von sterisch gehinderten Piperidin-Derivaten (HALS) und sterisch gehinderten Phenolen, beispielsweise Zusätze von IRGANOX 1035 und TINUVIN 292, beispielsweise im Mengenverhältnis 1:1.

Die Zusammensetzung kann als Additive auch Silan-Kupplungsreagenzien enthalten wie z.B. γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, SH6062, SH6030 (kommerziell erhältlich von Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.), KBE 903, KBE 603, KBE 403 (kommerziell erhältlich von Shin-Etsu Chemical Co.,

Um ein Vergilben der Beschichtung zu verhindern, können auch optische Aufheller wie z.B. ^{RTM}UVITEX OB, zugesetzt werden, kommerziell erhältlich von Ciba Specialty Chemicals.

Auch in Glasfaserbeschichtungen können den erfindungsgemässen Fotoinitiatoren weitere Fotoinitiatoren zugesetzt werden wie oben beschrieben.

Bei der Beschichtung kann die zuerst aufgetragene Schicht gehärtet werden bevor die nächste Schicht aufgetragen wird, oder die Schichten werden erst aufgetragen und dann gemeinsam gehärtet.

Um einzelne Glasfasern in einem Strang unterscheiden zu können, können die Glasfasern mit einer farbgebenden Schicht, welche Pigmente oder Farbstoffe enthält, beschichtet sein ("ink coating"). Beispiele für geeignete Pigmente sind die oben angegebenen.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Fotohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Fotohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wundbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Fotohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Verpackungsmaterialien oder Buchumschlägen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis in den IR-Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, Quecksilberhochdruck- und Quecksilberniederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, z.B. Hochenergieblitzlampen, fotografische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. Lampenstärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren und infraroten oder NIR-Bereich können eingesetzt werden.

Wie bereits erwähnt kann im erfindungsgemässen Verfahren die Härtung lediglich durch Bestrahlen mit elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Je nach Zusammensetzung der zu härtenden Formulierung ist jedoch eine thermische Härtung vor, während oder nach der Bestrahlung zweckmässig.

Die thermische Härtung erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden. Im allgemeinen wird die Härtung in einem Ofen, z.B. Umluftofen, auf einer Heizplatte oder durch Bestrahlen mit IR-Lampen durchgeführt. Eine Härtung ohne Hilfsmittel bei Raumtemperatur ist ebenfalls möglich, je nach dem verwendeten Bindemittelsystem. Die Härtungstemperaturen liegen in der Regel zwischen Raumtemperatur und 150 °C, z.B. 25-150 °C oder 50-150 °C. Bei Pulverlacken oder "Coil Coat" Lacken können die Härtungstemperaturen auch höher liegen, z.B. bis zu 350 °C.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten beständigen Oberfläche, worin

- (1) eine wie oben beschriebene Zusammensetzung bereitet wird;
- (2) diese Formulierung auf einen Träger aufgebracht wird; und
- (3) die Härtung der Formulierung entweder nur durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 200nm bis in den IR-Bereich erfolgt, oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung und vorheriger, gleichzeitiger und/oder anschliessender Einwirkung von Wärme durchgeführt wird.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung bzw. ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Überdrucklacken, Pulverlacken, Druckfarben, Inkjet-Tinten, Feinschichten (Gel Coats), Verbundmassen oder Glasfaserbeschichtungen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

Herstellung von Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan

Beispiel 1:

Friedel-Crafts-Reaktion, alte Variante, Zugabe von AlCl_3 in fester Form, Wasserdampfdestillation des 1,2-Dichlorbenzols und dann Kristallisation des p,p-Isomeren aus dem Hexangemisch

109,4 g (0,65 Mol) Diphenylmethan, 159,3 g (1,495 Mol) Isobuttersäurechlorid und 196 g 1,2-Dichlorbenzol werden zusammengegeben und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. vier Stunden bei 5 - 0°C Innentemperatur 208,0 g (1,56 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich HCl-Gas. Dann wird während ca. 16 Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Dann wird das dunkelrote Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar kurz eingengt. Es resultieren 398 g einer gelben Flüssigkeit, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan. Im GC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol 87,3% p,p-Isomeres, 11,8% m,p-Isomeres, 0,7% m,m-Isomeres und 0,2% p-Monoverbindung.

Das Produkt wird mit einer Wasserdampfdestillation vom Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol befreit. Die Kopftemperatur bei der Destillation ist bei ca 95°C und die Destillation dauert ca. 3 Stunden. Es werden ca. 150 ml 1,2-Dichlorbenzol zurückgewonnen. Der Rückstand, eine gelbliche Emulsion, wird bei ca 50°C mit 70 g Hexangemisch verdünnt und noch warm vom Wasser abgetrennt. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur und dann bei 5 - 0°C kristallisiert. Es werden noch weitere 120 g Hexangemisch portionenweise zugegeben. Die Kristalle werden filtriert, mit Hexangemisch gewaschen und bei 30°C im Vacuum getrocknet. Es werden 145,3 g schwach gelbliche Kristalle erhalten. Im GC findet man jetzt 94% p,p-Isomeres und 6% m,p-Isomeres. Die Mutterlauge wird eingengt. Im erhaltenen gelben Oel, 47 g, sind gemäss GC 59% p,p-Isomeres, 30% m,p-Isomeres, 2% m,m-Isomeres und Unbekannte.

Die 145,3 g Kristalle werden in 150 g Hexangemisch warm gelöst und erneut kristallisiert. Bei 5°C wird filtriert, mit Hexangemisch gewaschen und getrocknet. Es werden 135,2 g schwach gelbliche Kristalle erhalten. Im GC findet man jetzt 96,6% p,p-Isomeres und 3,4% m,p-Isomeres. Die Mutterlauge wird eingeeengt. Im erhaltenen gelben Öl, 8 g, sind gemäss GC 50% p,p-Isomeres, 34% m,p-Isomeres, 2% m,m-Isomeres und Unbekannte.

Die 135,2 g Kristalle werden in 135 g Hexangemisch warm gelöst und erneut kristallisiert. Bei 5°C wird filtriert, mit Hexangemisch gewaschen und getrocknet. Es werden 132,5 g schwach gelbliche Kristalle erhalten. Im GC findet man jetzt 98,7% p,p-Isomeres und 1,3% m,p-Isomeres. Die Mutterlauge wird eingeeengt. Im erhaltenen gelben Öl, 5,4 g, sind gemäss GC 66% p,p-Isomeres und 27% m,p-Isomeres.

Die 132,5 g Kristalle werden in 135 g Hexangemisch warm gelöst und erneut kristallisiert. Bei 5°C wird filtriert, mit Hexangemisch gewaschen und getrocknet. Es werden 122,7 g schwach gelbliche Kristalle erhalten, die bei 43,1-44,1°C schmelzen. Im GC findet man jetzt 99,6% p,p-Isomeres und 0,4% m,p-Isomeres.

Beispiel 2:

Friedel-Crafts-Reaktion, neue Variante, AlCl_3 in gelöster Form zutropfen

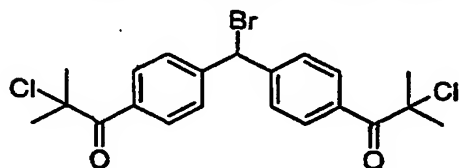
Im 500 ml Reaktionskolben werden 130,0 g (1,22 Mol) Isobuttersäurechlorid und 100 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. 20 Minuten bei 5 - 0°C Innentemperatur 104,0 g (0,78 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Der Lösungsvorgang ist schwach exotherm. Die gelbliche Lösung wird bei 5 - 0°C Innentemperatur aufbewahrt

Im 750 ml Reaktionskolben werden 109,4 g (0,65 Mol) Diphenylmethan, 29,3 g (0,275 Mol) Isobuttersäurechlorid und 100 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann wird die Aluminiumchloridlösung tropfenweise in zwei Stunden zuge-
tropft bei 0 - 5°C Innentemperatur. Die Lösung wird dunkelgelb und es entwickelt sich HCl-Gas. Im GC findet man jetzt ca. 90% Monoverbindung. Nun werden in 90 Minuten bei 5 - 0°C Innentemperatur weitere 104,0 g (0,78 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zuge-
geben. Es entwickelt sich weiter HCl-Gas. Die Suspension wird während ca. zwanzig Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminium-

chlorid aufgelöst. Dann wird das rote Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar kurz eingengt. Es resultieren 456 g einer gelblichen Flüssigkeit. Das Produkt, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Im GC findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol 86,4% p,p-Isomeres, 11,9% m,p-Isomeres, 0,7% m,m-Isomeres und 1,0% p-Monoverbindung.

Beispiel 3:

Herstellung von Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan und dann Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-brommethan



Enolchlorierung und Bromierung in 1,2-Dichlorbenzol Cl_2Br

Im 750 ml Reaktionskolben werden 456 g (0,65 Mol tq) Lösung des Isomerengemisches von Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan mit [3-(2-Methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan in 1,2-Dichlorbenzol aus der Friedel-Crafts-Reaktion mit einem Ölbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 92,2 g (1,30 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende nur noch langsam. Es entwickelt sich HCl-Gas. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. 5 Stunden. Es resultieren 497 g einer gelblichen Flüssigkeit. Das Produkt, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol ca. 3% Keton und ca. 97% α -Chlorketon, bestehend aus ca. 86% p,p-Isomerem und ca. 12 % m,p-Isomerem.

Anschliessend an die Chlorierung werden die 497 g (0,65 Mol tq) Lösung des Isomerengemisches von Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan mit [3-(2-Chlor-2-methyl-

propionyl)-phenyl]-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan in 1,2-Dichlorbenzol auf ca. 40°C gekühlt. Der 750 ml Reaktionskolben wird mit Aluminiumfolie umwickelt und mit einer 60 Watt Tageslichtlampe beleuchtet. Dann werden langsam 103,9 g (0,65 Mol) Brom zugetropft. Es entwickelt sich HBr-Gas und die Temperatur steigt langsam auf 50 – 55°C. Bei ca. 80% Bromzugabe wird gestoppt und eine zweite 60 Watt Tageslichtlampe zugeschaltet. In 1,2-Dichlorbenzol geht die Reaktion langsam vorwärts. Am nächsten Tag wird die Bromzugabe fortgesetzt und beendet. Später werden noch weitere 13,5 g (0,0845 Mol) Brom zugetropft. Wenn im ¹H-NMR-Spektrum nur noch sehr wenig Edukt erkennbar sind, wird die Lösung am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt und dann wasserdampfdestilliert. Es werden 336 g dunkles Oel erhalten.

Das Oel wird mit 150 ml Essigsäureethylester verdünnt und über ein 3 cm dickes Kieselgelbett filtriert. Es wird mit 200 ml Essigsäureethylester nachgespült. Aus dem Filtrat kristallisieren über Nacht beige Kristalle aus. Sie werden filtriert und getrocknet. Diese Kristalle, 84,3g tq, werden aus 300 g Cyclohexan nochmals kristallisiert, filtriert und getrocknet. Es werden 73,8 g weisse Kristalle erhalten, die bei 93,3-94,8°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die isomerenfreie Dichlorbromverbindung, 1-(4-{Bromo-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-chloro-2-methyl-propan-1-on.

Die Mutterlauge wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Das dunkle Oel, 209 g, erstarrt über Nacht und wird mit 100 g Cyclohexan verrührt. Die Kristalle werden filtriert, gewaschen und getrocknet. Es werden 29,4 g beige Kristalle erhalten, die im ¹H-NMR-Spektrum wieder als isomerenfreie Dichlorbromverbindung erkannt werden.

Im Kühlschrank kristallisieren aus der Mutterlauge weitere Kristalle aus.

Wenn ein Muster der isomerenfreien Dichlorbromverbindung aus Methanol umkristallisiert wird, wird gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum die Dichlormethoxyverbindung, 1-(4-{Methoxy-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-chloro-2-methyl-propan-1-on, als Oel erhalten.

Beispiel 4:

Enolchlorierung und Bromierung in CCl_4 Cl_2Br

Im 1,5 l Reaktionskolben werden 400,9 g (1,30 Mol tq) Isomerengemisch von Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan mit [3-(2-Methyl-propionyl)-phenyl]-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan aus der Friedel-Crafts-Reaktion in 450 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einem Oelbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 184,4 g (2,60 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende langsamer. Es entwickelt sich HCl-Gas. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. sechs Stunden. Das Produkt, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan, wird abgekühlt und anschliessend ohne Zwischenisolation bromiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man noch ca. 2% Monochlorverbindung.

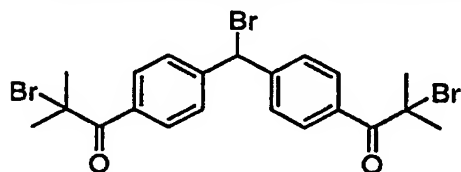
Die Lösung wird bei ca. 26°C mit weiteren 250 g Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Der Reaktionskolben wird mit Aluminiumfolie umwickelt und mit zwei 60 Watt Tageslichtlampen beleuchtet. Dann werden in ca. drei Stunden 207,8 g (1,30 Mol) Brom zugetropft. Die Temperatur steigt bis ca. 62°C. Die Lösung entfärbt sich laufend und es entwickelt sich HBr-Gas. Später entfärbt sich die Lösung langsamer und sie bleibt rot. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man neben der Hauptkomponente Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-brommethan noch ca. 15% eines Zwischenproduktes. Die Lösung wird mit weiteren 300 g Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Unter Belichtung werden bei 60°C weitere 31,2 g (0,195 Mol) Brom zugetropft. Das Zwischenprodukt vermindert sich auf ca. 8%. Die rötliche Lösung wird am Vakuum eingeeengt. Es werden 643,3 g tq dunkles Oel erhalten, das zu kristallisieren beginnt.

492,6 g Oel werden in 300 g Cyclohexan umkristallisiert, filtriert und gewaschen. Es werden 134 g weisse Kristalle erhalten. Aus der Mutterlauge werden durch Einengen weitere 356 g gelbe Kristalle gewonnen, die in 300 g Cyclohexan umkristallisiert, filtriert und mit 100 g Cyclohexan gewaschen werden. So werden weitere 200 g gelbliche Kristalle erhalten. Aus der nächsten Mutterlauge werden durch teilweises Einengen weitere 16,1 g weisse Kristalle gewonnen und es bleiben 112,4 g dunkelgelbes Oel. Leider sind all diese Kristallfraktionen von Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-brommethan gemäss $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem Nebenprodukt Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-dibrommethan gemischt, die ersten am stärksten. Das Produkt ist in diesem Versuch überbromiert worden. Aus dem

Nebenprodukt ist bei der Hydrolyse Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methanon zu erwarten.

Beispiel 5:

Herstellung von Bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan und dann Bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyl)-phenyl]-brommethan

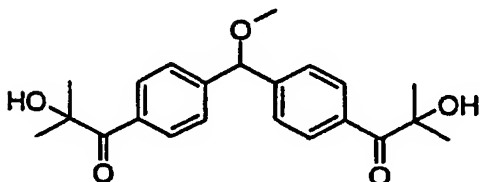


Enolbromierung und Bromierung in CCl_4 Br_3

Im 750 ml Reaktionskolben werden 61,6 g (0,20 Mol) umkristallisiertes Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan aus der Friedel-Crafts-Reaktion in 210 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Dann werden bei Raumtemperatur 63,4 g (0,40 Mol) Brom, verdünnt mit 45 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam in einer Stunde zugetropft. Die Lösung entfärbt sich laufend und es entwickelt sich HBr-Gas. Am Ende bleibt die Lösung rötlich. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man jetzt quantitativ Bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan. Der 750 ml Reaktionskolben wird mit Aluminiumfolie umwickelt und mit einer 60 Watt Tageslichtlampe beleuchtet. Dann werden 31,7 g (0,20 Mol) Brom, verdünnt mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam in drei Stunden zugetropft. Die Lösung entfärbt sich im Licht laufend und es entwickelt sich HBr-Gas. Die Lampe erwärmt die Lösung langsam und die Temperatur steigt auf 60°C . Im ^1H -NMR-Spektrum findet man am Ende ca. 92% Dibromverbindung und ca. 8% Tribromverbindung. Nun werden zusätzlich 1,6 g (0,01 Mol) Brom, verdünnt mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, langsam zugetropft. Nach zwei Stunden ist die Lösung unter Belichtung entfärbt und im ^1H -NMR-Spektrum findet man jetzt praktisch quantitativ 2-Bromo-1-(4-(bromo-[4-(2-bromo-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on. Die gelbliche Lösung wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es wird 113,9 g eines gelblichen zähflüssigen Oels erhalten. Es kristallisiert später langsam aus. Die Kristalle werden aus Diethylether umkristallisiert und getrocknet. Es resultieren 64,6 g weisse Kristalle. Sie schmelzen bei $96,5\text{--}97,5^\circ\text{C}$. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man quantitativ 2-Bromo-1-(4-(bromo-[4-(2-bromo-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-methyl-propan-1-on. Aus der Mutterlauge werden weitere 42,7 g fast weisse Kristalle erhalten.

Beispiel 6:

Herstellung von Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxymethan



Hydrolyse der Tribromverbindung in Wasser und Methanol

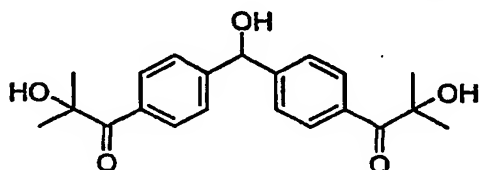
Im 350 ml Reaktionskolben werden 33,5 g (0,251 Mol) NaOH conc. à 30% und 34 ml Wasser deion. und 34 g Methanol zusammengegeben. Dann werden unter gutem Rühren bei 50°C in ca. einer Stunde 38,0 g (0,0697 Mol) 2-Bromo-1-(4-{bromo-[4-(2-bromo-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on, gelöst in 50 g Toluol und 17 g Methanol, zutropft. Die Innentemperatur steigt langsam auf 55-60°C. Die alkalische Emulsion (ca. pH 12) wird ca. eine Stunde bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird das Gemisch auf 20°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 11,4 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Das Gemisch wird auf 55°C erwärmt und während ca. 50 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 30°C getrennt. Die organische Phase wird am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Es werden 23,6g rötlichgelbes zähflüssiges Oel erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man den Methylether 2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on und die Trishydroxyverbindung 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on in einem Verhältnis von 4:1. 17,6 g von diesem Oel werden mit einer Kieselgelsäule aufgetrennt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:1 eingesetzt. Es resultieren 11,3 g gelbliches zähflüssiges Oel vom Methylether 2-Hydroxy-1-(4-{[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on und 2,5 g gelbliches zähflüssiges Oel der Trishydroxyverbindung 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on.

Elementaranalyse vom Methylether: (370,45)

	% C		% H
berechnet:	71,33	berechnet:	7,07
gefunden:	71,71	gefunden:	7,20

Beispiel 7:

Herstellung von Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methanol



Hydrolyse der Tribromverbindung in Wasser und Dioxan

Im 350 ml Reaktionskolben werden 27,3 g (0,05 Mol) umkristallisiertes 2-Bromo-1-(4-{bromo-[4-(2-bromo-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on in 100 g Dioxan gelöst. Nun wird eine Lösung von 0,5 g (1,5 mMol) Tetrabutylammonium-bromid in 10 g Wasser zugegeben. Dann werden 48 g (0,18 Mol) NaOH à 15% in 30 Minuten zugetropft. Die Temperatur steigt von 26 auf 39°C. Der pH ist zwischen 10 und 11. Nach einer Umsatzkontrolle mit ¹H-NMR-Spektrum wird auf 87°C erwärmt. Nach 2 Stunden ist gemäss ¹H-NMR-Spektrum die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt und mit 6,0 g HCl-Lösung à 16% neutral gestellt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase wird eingeeengt. Die Rohware wird in Ethylacetat gelöst und von wenig Salz befreit. Die Rohware, 21 g dunkles Öl, wird über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:1 eingesetzt. Die Hauptfraktion wird eingeeengt und aus wenig Toluol umkristallisiert. Es werden 9,4 g weisse Kristalle erhalten, die bei 130,1-131,9°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man quantitativ 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-one.

Beispiel 8:

Hydrolyse der Tribromverbindung in Wasser und Dioxan

Im 350 ml Reaktionskolben werden 43,6 g (0,08 Mol) umkristallisiertes 2-Bromo-1-(4-{bromo-[4-(2-bromo-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on in 160 g Dioxan gelöst. Nun wird eine Lösung von 0,77 g (2,4 mMol) Tetrabutylammoniumbromid in 16 g Wasser zugegeben. Die Lösung wird auf Rückfluss, auf ca. 87°C, geheizt. Dann werden langsam 71,6 g (0,269 Mol) NaOH à 15% in ca. 6 Stunden zugetropft und der Umsatz mit einem ¹H-NMR-Spektrum kontrolliert. Das gelbliche Reaktionsgemisch wird gekühlt und mit 4,5 g HCl-Lösung à 16% neutral gestellt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase wird mit wenig Wasser gewaschen und eingeeengt. Die Rohware, 35,7 g leicht gelbliches Oel, wird angeimpft. Die Kristalle werden in 240 g Toluol umkristallisiert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 21,4 g weisse Kristalle erhalten, die bei 130,1-131,9°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man quantitativ 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-one. Die Mutterlauge wird eingeeengt und es gibt 6,8 g gelbliches Oel. Das Oel wird über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:1 eingesetzt. Es werden weitere 3,7 g Produkt erhalten.

Elementaranalyse der Trishydroxyverbindung: (356,42)

	% C		% H
berechnet:	70,77	berechnet:	6,79
gefunden:	70,83	gefunden:	6,80

Beispiel 9:

Hydrolyse der Dichlormonobromverbindung

Im 500 ml Reaktionskolben werden 45,6 g (0,10 Mol) umkristallisiertes 1-(4-{Bromo-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-chloro-2-methyl-propan-1-on in 200 g Dioxan gegeben und erwärmt bis gelöst. Nun wird bei 31°C eine Lösung von 1,0 g (3,0

mMol) Tetrabutylammoniumbromid in 20 g Wasser zugegeben. Dann werden 96 g (0,36 Mol) NaOH à 15% in 30 Minuten zugetropft. Die Temperatur steigt von 31 auf 39°C. Der pH ist zwischen 10 und 11. Die Lösung wird auf Rückfluss, auf ca. 85°C, geheizt. Nach drei Stunden sind gemäss ¹H-NMR-Spektrum ca. 75% umgesetzt. Die Reaktion bleibt stehen und wird nach weiteren drei Stunden abgebrochen. Die Emulsion wird mit 7,8 g HCl-Lösung à 16% neutralisiert und die Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wird mit wenig Wasser gewaschen und eingeeengt. Die Rohware, 35,2 g gelbliches Oel, wird angeimpft. Die Kristalle werden in 100 g Toluol kristallisiert. Es werden 21,3 g weisse Kristalle erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man quantitativ 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on. Die Mutterlauge wird eingeeengt und es gibt 11,4 g gelbliches Oel.

Beispiel 10:

Hydrolyse der Dichlormonobromverbindung

Im 750 ml Reaktionskolben werden 68,4 g (0,15 Mol) umkristallisiertes 1-(4-{Bromo-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-chloro-2-methyl-propan-1-on in 300 g Dioxan gelöst und auf 87°C erwärmt. Dann wird eine Lösung von 1,5 g (4,7 mMol) Tetrabutylammoniumbromid in 30 g Wasser zugegeben. Nun werden bei 87°C langsam total 130 g (0,487 Mol) NaOH à 15% in ca. fünf Stunden zugetropft. Der Umsatz wird mit einem ¹H-NMR-Spektrum kontrolliert. Gegen Ende des Zulaufes steigt der pH gegen 10 an. Die Emulsion wird auf 35°C gekühlt und dann mit 5,1 g HCl-Lösung à 16% neutralisiert. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert und das Extrakt am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 2,3 g gelbes Oel erhalten. Auch die organische Phase wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es bleiben 59,9 g dunkles Oel. Das Oel wird mit 35 g Ethylacetat heiss gelöst und warm portionenweise mit 120 g Toluol verdünnt. Beim Ausrühren kristallisiert die Lösung langsam aus. Die Kristalle werden filtriert, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Es werden 25,5 g leicht beige Kristalle erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man quantitativ 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on. Die Mutterlauge wird eingeeengt und es gibt 26,7 g rötlichgelbes Oel. Dieses Oel wird mit einer Kieselgelsäule aufgetrennt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexan-

gemisch 1:1 eingesetzt. Es gibt zwei grössere Fraktionen, die kristallisieren. In der Hauptfraktion werden weitere 10,2 g von reinem 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on erhalten. In der Nebenfraktion werden 9,0 g Bisether, 1-(4-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy}-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on gefunden. Dieser Bisether ist aber nicht rein und gemäss $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch vom Benzophenonderivat 2-Hydroxy-1-[4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-benzoyl]-phenyl]-2-methyl-propan-1-on begleitet.

Beispiel 11:

Herstellung von (6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-hexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester
Bisurethanverbindung

In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Stickstoff 2,50 g (7,01 mMol) umkristallisiertes 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on in 15 ml Dioxan gelöst. Dann wird ein Tropfen Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nun wird eine Lösung von 0,59 g (3,51 mMol) 1,6-Hexamethylendiisocyanat in 10 ml Dioxan zugegeben. Dann wird aufgeheizt und die Temperatur zwei Stunden bei 50°C und drei Stunden bei 70°C gehalten. Die Reaktion wird mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Das Rohprodukt wird eingeengt über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 2:1 eingesetzt. In der Hauptfraktion werden 0,4 g weisse Kristalle erhalten. Sie schmelzen bei 73-76°C. Sie werden mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Bisurethanderivat der Trishydroxyverbindung, als (6-{Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxycarbonylamino}-hexyl)-carbaminsäure-bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methylester bestätigt.

Beispiel 12:

**Herstellung von 1-(4-[[2-(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy]-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on,
Diethylenglycoldiether**

In einem 10ml Zweihalsrundkolben werden 2,50 g (7,01 mMol) umkristallisiertes 2-Hydroxy-1-(4-{hydroxy-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on, 0,372 g (3,51 mMol) Diethylenglykol und 0,013g Toluolsulfonsäure-Monohydrat vorgelegt und auf 150°C aufgeheizt. Nach fünf Stunden ist im ¹H-NMR-Spektrum praktisch kein Edukt mehr vorhanden. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 3:1 eingesetzt. In der Hauptfraktion werden 0,4 g dickes Öl erhalten und mit dem ¹H-NMR-Spektrum als Diethylenglycoldiether der Trishydroxverbindung, als 1-(4-[[2-(2-[Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methoxy)-ethoxy)-ethoxy]-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl]-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on bestätigt.

Anwendungsbeispiele

UV-härtbarer Ueberdrucklack (mit Aminoacrylat)

Die erfindungsgemässe Verbindung aus Beispiel 8 wurde auf seine Eignung als Fotoinitiator in einem UV-härtbaren Ueberdrucklack (OPV) getestet und mit kommerziell erhältlichen Initiatoren verglichen. Die Zusammensetzung des OPV kann der unten stehenden Tabelle entnommen werden.

Komponente	Gew-%
Ebecryl 605	30.0
Ebecryl 7100	10.0
Ebecryl 40	5.0
OTA 480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
Σ	100.0

OTA 480:	Glycerinpropoxylatriacrylat (UCB)
TPGDA:	Tripropylenglycoldiacrylat (UCB)
Ebecryl 605:	Bisphenol A Epoxyacrylat, verdünnt mit 25% TPGDA (UCB)
Ebecryl 7100:	Aminacrylat (UCB)
Ebecryl 40:	Pentaerythritethoxylattetraacrylat(UCB)
Ebecryl 1360:	hexafunktionelles Siliconacrylat (UCB)
Dow Corning 57:	Siliconadditiv, Verlaufshilfsmittel (DOW Corning)

Die Proben wurden mit einer Schichtdicke von 6 μm auf weissen Karton aufgerakelt und anschliessend mit einem UV-Belichtungsgerät (2 Mitteldruck-Quecksilberlampen mit 120 W/cm, Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit; IST) gehärtet. Unmittelbar nach der

Belichtung ist die Wischfestigkeit der Lackoberfläche mittels eines Papiertuches bestimmt worden. Die Härtungsgeschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit des Transportbandes des Belichtungsgerätes in m/min, bei der die Lackoberfläche noch als wischfest bewertet wurde.

Die erhaltenen Resultate können der folgenden Tabelle entnommen werden.

6% Fotoinitiator	Härtungsgeschwindigkeit [m/min]
DAROCUR 1173	70
IRGACURE 184	50
Beispiel 8	110

DAROCUR 1173: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon (Ciba
Spezialitätenchemie).

IRGACURE 184: 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon (Ciba
Spezialitätenchemie).

UV-härtbare Flexo-Druckfarbe

Die erfindungsgemässe Verbindung aus Beispiel 8 wurde auf seine Eignung als Fotoinitiator in einer UV-härtbaren Flexo-Druckfarbe getestet und mit kommerziell erhältlichen Initiatoren verglichen. Die Zusammensetzung der Druckfarbe kann der unten stehenden Tabelle entnommen werden.

Komponente	Gew-%
IRR 440	26.9
OTA 480	19.0
Ebecryl 645	18.0
Hexandioldiacrylat	13.0
Ebecryl 220	10.0
Ebecryl 168	1.3

Dow Corning 57	0.7
Irgalite Blue GLO	11.1
Σ	100.0

IRR 440:	Acrylatoligomer (UCB)
Ebecryl 645:	modifiziertes Bisphenol A Epoxyacrylat (UCB)
HDDA:	Hexandioldiacrylat (UCB)
Ebecryl 220:	hexafunktionelles aromatisches Urethanacrylat (UCB)
Ebecryl 168:	saures Methacrylat, Adhäsionsmittel (UCB)
Dow Corning 57:	Siliconadditiv, Verlaufshilfsmittel (DOW Corning)
Irgalite Blue GLO:	blaues Phthalocyaninpigment (Ciba Spezialitätenchemie)

Die Proben wurden mit Hilfe eines Prüfbau-Testandruckgerätes auf weisse PE-Folie mit 1,38 g/m² (entspricht einer optischen Dichte von 1,45) gedruckt und anschliessend mit einem UV-Belichtungsgerät (1 Mitteldruck-Quecksilberlampe mit 120 W/cm, Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit; IST) gehärtet. Die so erhaltenen Muster sind auf Durch- (TC) sowie Oberflächenhärtung (SF) geprüft worden. Die unten stehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

Produkt	Konzentration [Gew%]	TC [m/min]	SF [m/min]
Beispiel 8	7,0	200	180
Irgacure 907 / Quantacure ITX	6,0 / 0,5	100	100
Irgacure 369	7,0	100	170

Irgacure 907:	2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanon (Ciba Spezialitätenchemie).
Quantacure ITX:	Isopropylthioxanthon (Lambson).
Irgacure 369:	2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1 (Ciba Spezialitätenchemie).

UV-härtbare Inkjet-Tinte

Die erfindungsgemässe Verbindung aus Beispiel 8 wurde auf seine Eignung als Fotoinitiator in einer UV-härtbaren Inkjet-Tinte getestet und mit kommerziell erhältlichen Initiatoren verglichen.

Dazu wurde zunächst ein Pigmentkonzentrat gemäss der unten stehenden Tabelle unter Benutzung einer Perlmühle hergestellt. Anschliessend wurden 15 Teile Konzentrat mit 79,5 Teilen Reaktivverdünner (Viajet 400, UCB), 6 bzw. 8 Teilen Initiator und 0,4 Teilen Verlaufshilfsmittel (Dow Corning 57, Dow Corning) zur fertigen Tinte gemischt.

Komponente	Teile
Viajet 100	78.45
Irgalite Blue GLO	20.00
Florstab UV1	1.00
Solsperse 5000	0.55

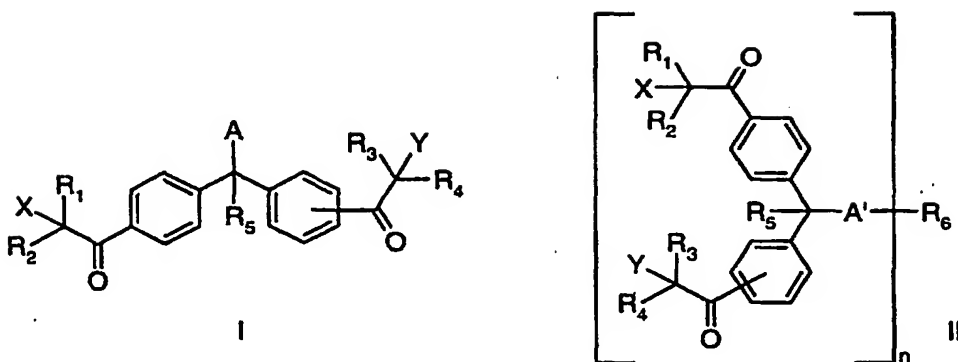
ViaJet 100:	Anreibeharz zur Herstellung von Konzentraten für UV-härtbare Inkjet-Tinten (UCB).
Irgalite Blue GLO:	blaues Phthalocyaninpigment (Ciba Spezialitätenchemie).
Florstab UV1:	Lagerstabilisator für UV-härtbare Systeme (Kromachem).
Solsperse 5000:	Dispergierhilfsmittel (Avecia).

Die Tinten wurden mit einer Schichtdicke von 12 µm auf metallisiertes Papier aufgerakelt und unter der UV-Belichtungsanlage (2 Mitteldruck-Quecksilberlampen mit 120 W/cm, Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit; IST) gehärtet. Unmittelbar nach der Belichtung ist die Wischfestigkeit der Lackoberfläche mittels eines Papiertuches bestimmt worden. Die Härtungsgeschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit des Transportbandes des Belichtungsgerätes in m/min, bei der die Druckfarbenoberfläche noch als wischfest bewertet wurde.

	Härtungsgeschwindigkeit [m/min]	
	6 Teile Initiator	8 Teile Initiator
Fotoinitiator		
Irgacure 369	20	30
Irgacure 907/ITX (4:1)	20	30
Beispiel 8	30	70

Patentansprüche

1. Fotoinitiatoren der Formeln I und II



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, durch OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, -CN, -COO(C_1 - C_8 -Alkyl), (C_1 - C_4 -Alkyl)-COO-, Benzyl, Phenyl, oder -N(R_{13})(R_{14}) substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, -CH₂-C₆H₄-(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl bedeuten; oder

R_1 und R_2 zusammen und / oder R_3 und R_4 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_9 -Alkylen oder C_3 - C_6 -Oxa- oder Azaalkylen bedeuten;

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, -CH₂-C₆H₄-(C_1 - C_4 -Alkyl) oder Phenyl bedeutet;

A Cl, Br, -O- R_7 , -NR₈R₉ oder -S- R_{16} bedeutet,

A' -O-, -NH- oder -NR₈-, bedeutet;

X und Y unabhängig voneinander -O- R_{10} oder -N(R_{11})(R_{12}) bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3 bedeutet;

R_6 einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, -CH(OH)-, -C(C_2H_5)(CH₂-CH₂-OH)-, -C(CH₃)(CH₂-CH₂-OH)-, -C(CH₂-CH₂-OH)₂-, -N(CH₃)-, -N(C_2H_5)-, -N(CH₂-CH₂-OH)-, -CO-O-, -O-CO-, -P(CH₂-CH₂-OH)-, -P(O)(CH₂-CH₂-OH)-, -O-P(O-CH₂-CH₂-OH)-O-, -O-P(O)(O-CH₂-CH₂-OH)-O-, -O-Cyclohexandiyl-C(CH₃)₂-Cyclohexandiyl-O-, -O-Phenylen-C(CH₃)₂-Phenylen-O-, -O-Phenylen-CH₂-Phenylen-O-, -Si(CH₃)₂-, -O-Si(CH₃)₂-O-, -O-Si(CH₃)(O-CH₃)-O-, -Si(CH₃)(R_{17})-O-Si(CH₃)(R_{18})-, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und/oder durch ein bis neun Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder

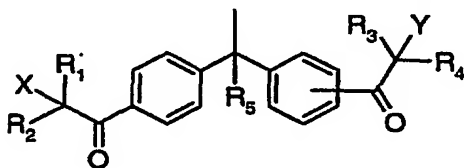
- R_6 einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_2-\text{C}_9\text{-Alkyl})-(\text{NH}-\text{CO})_{n-1}-$ oder linearem oder verzweigtem $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_6-\text{C}_9\text{-Alkyl})-(\text{NH}-\text{CO})_{n-1}-$, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen-O-Phenylen, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetidin-2,4-dion-1,3-diyl, 3-(6-isocyanatohexyl)-biuret-1,5-diyl oder 5-(6-isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion-1,3-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R_6 einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-\text{CO}-(\text{C}_6-\text{C}_{12}\text{-Alkyl})-(\text{CO})_{n-1}-$ bedeutet und das Alkyl mit Sauerstoff, Phenylen, Cyclohexandiyl, oder Norbornandiyl unterbrochen sein kann;
- R_7 Wasserstoff, $-\text{Si}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-Alkyl})_3$, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, R_{21} , $\text{C}_2-\text{C}_{18}\text{-Acyl}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2-\text{C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$, $\text{C}_2-\text{C}_{20}\text{-Methoxyalkyl}$, 3-($\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{-Alkoxy}$)-2-hydroxy-propyl, 3-[1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propyl, 2,3-Dihydroxy-propyl oder lineares oder verzweigtes $\text{C}_2-\text{C}_{21}\text{-Hydroxyalkyl}$ oder ($\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$)- $\text{C}_2-\text{C}_{21}\text{-alkyl}$, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet,
- R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, R_{21} , durch eine oder mehrere der Gruppen OH, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, -CN, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl})$ substituiertes $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3-\text{C}_5\text{-Alkenyl}$, Cyclohexyl oder $\text{C}_7-\text{C}_9\text{-Phenylalkyl}$ bedeuten, oder
- R_8 und R_9 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_3-\text{C}_9\text{-Alkyl}$, das durch -O-, oder -N(R_{15})- unterbrochen sein kann, bedeuten,
- R_{10} Wasserstoff, $-\text{Si}(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-Alkyl})_3$, $\text{C}_1-\text{C}_8\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3-\text{C}_6\text{-Alkenyl}$ oder Benzyl bedeutet,
- R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, durch eine oder mehrere der Gruppen OH, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, -CN, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl})$ substituiertes $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3-\text{C}_5\text{-Alkenyl}$, Cyclohexyl oder $\text{C}_7-\text{C}_9\text{-Phenylalkyl}$ bedeuten, oder
- R_{11} und R_{12} zusammen unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_3-\text{C}_9\text{-Alkyl}$, das durch -O-, oder -N(R_{15})- unterbrochen sein kann, bedeuten,
- R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, durch eine oder mehrere der Gruppen OH, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkoxy}$, -CN, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl})$ substituiertes $\text{C}_2-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3-\text{C}_5\text{-Alkenyl}$, Cyclohexyl oder $\text{C}_7-\text{C}_9\text{-Phenylalkyl}$ bedeuten, oder
- R_{13} und R_{14} zusammen unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_3-\text{C}_9\text{-Alkyl}$, das durch -O-, oder -N(R_{15})- unterbrochen sein kann, bedeuten,
- R_{15} Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}$, Allyl, Benzyl, $\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Hydroxyalkyl}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl})$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ bedeutet,

R_{16} C_1 - C_{18} -Alkyl, Hydroxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkylphenyl, $-\text{CH}_2\text{-COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$ bedeutet,

R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p\text{-OH}]\text{-O-Si}(\text{CH}_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p\text{-OH}]$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)(R_{19})-$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten bilden,

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p\text{-OH}]\text{-O-Si}(\text{CH}_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p\text{-OH}]$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)(R_{19})-$, $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)(R_{20})-$ bedeutet und Ketten verlängern, und wenn R_{19} und R_{20} zu einem Ring verbunden werden, $-(R_{19})\text{-(}R_{20}\text{)-}$ die Brücke $-\text{O-}$ bedeutet,

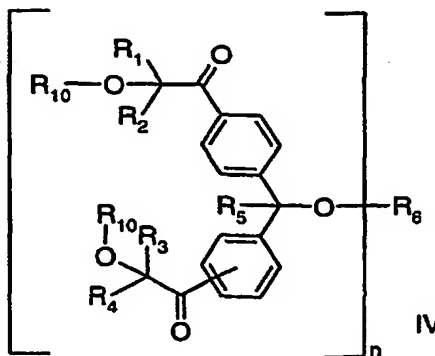
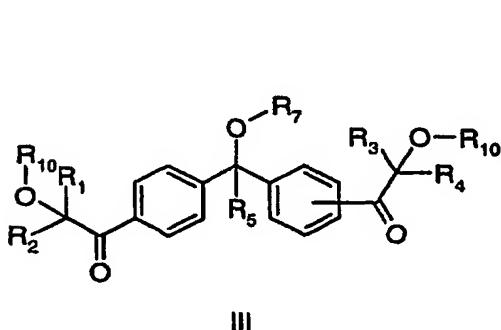
R_{21} unabhängig von der Formel I einen Rest



bedeutet,

p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkylens durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

2. Fotoinitiatoren der Formeln III oder IV



worin

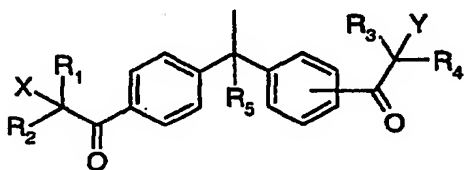
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$ oder Phenyl bedeuten, oder

- R_1 und R_2 zusammen und / oder R_3 und R_4 zusammen unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_9 -Alkylen bedeuten,
- R_5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Benzyl, $-CH_2-C_6H_4-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder Phenyl bedeutet,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3 bedeutet, und
- R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, $-CH(OH)-$, $-C(C_2H_5)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-C(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-C(CH_2-CH_2-OH)_2-$, $-N(CH_3)-$, $-N(C_2H_5)-$, $-N(CH_2-CH_2-OH)-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-P(CH_2-CH_2-OH)-$, $-P(O)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-O-P(O-CH_2-CH_2-OH)-O-$, $-O-P(O)(O-CH_2-CH_2-OH)-O-$, $-O$ -Cyclohexandiyl- $C(CH_3)_2$ -Cyclohexandiyl- $O-$, $-O$ -Phenylen- $C(CH_3)_2$ -Phenylen- $O-$, $-O$ -Phenylen- CH_2 -Phenylen- $O-$, $-Si(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-Si(CH_3)(O-CH_3)-O-$, $-Si(CH_3)(R_{17})-O-Si(CH_3)(R_{18})-$, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und/oder durch ein bis neun Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-CO-NH-(C_2-C_9\text{-Alkylen})-(NH-CO)_{n-1}-$ oder linearem oder verzweigtem $-CO-NH-(C_0-C_9\text{-Alkylen})-(NH-CO)_{n-1}-$, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen- O -Phenylen, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetidin-2,4-dion-1,3-diyl, 5-(6-Isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion-1,3-diyl oder 3-(6-isocyanatohexyl)-biuret-1,5-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R_6 einen n -wertigen Rest von linearem oder verzweigtem $-CO-(C_0-C_{12}\text{-Alkylen})-(CO)_{n-1}-$ bedeutet und das Alkylen mit Sauerstoff, Phenylen, Cyclohexandiyl, oder Norbornandiyl unterbrochen sein kann,
- R_7 Wasserstoff, $-Si(C_1-C_6\text{-Alkyl})_3$, C_1 - C_{12} -Alkyl, R_{21} , C_2 - C_{18} -Acyl, $-CO-NH-C_1-C_{12}\text{-Alkyl}$, C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{20} -Methoxyalkyl, 3-(C_1 - C_{18} -Alkoxy)-2-hydroxy-propyl, 3-[1,3,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]-propyl, 2,3-Dihydroxy propyl oder lineares oder verzweigtes C_2 - C_{21} -Hydroxyalkyl oder (C_1 - C_4 -Alkoxy)- C_2 - C_{21} -alkyl, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet,
- R_{10} Wasserstoff, $-Si(C_1-C_6\text{-Alkyl})(CH_3)_2$, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder Benzyl bedeutet;
- R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(CH_3)[-(CH_2)_p-OH]-O-Si(CH_3)$ oder einen zweiwertigen

Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{19})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{20})-$ bedeutet und Ketten bilden,

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)$, oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{19})$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{20})$ bedeutet und Ketten verlängern und wenn R_{19} und R_{20} zu einem Ring verbunden werden, $-(\text{R}_{19})-(\text{R}_{20})-$ die Brücke $-\text{O}-$ bedeutet,

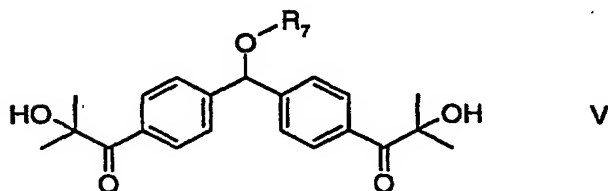
R_{21} unabhängig von der Formel III einen Rest



bedeutet,

p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkylens durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

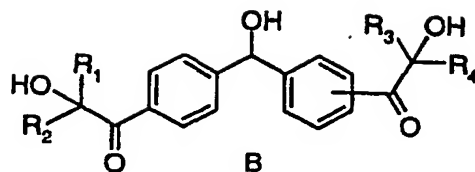
3. Fotoinitiatoren der Formel V



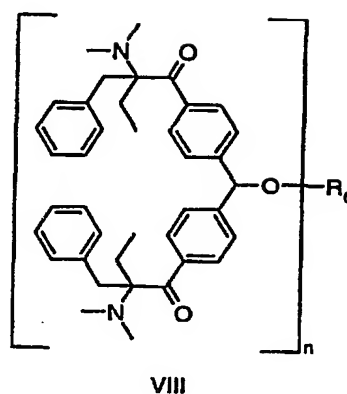
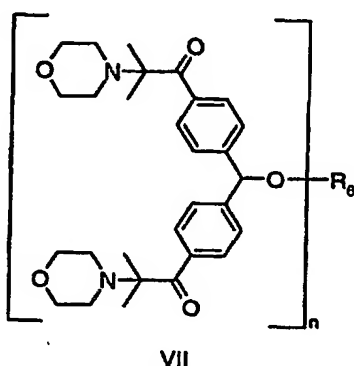
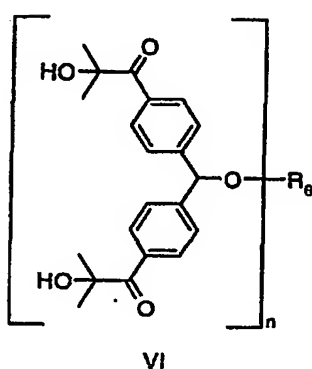
worin

R_7 Wasserstoff, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, C_1 - C_8 -Alkyl, Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methyl, C_2 - C_{18} -Acyl, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_1$ - C_8 -Alkyl, C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{20} -Methoxyalkyl oder C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, dessen Kohlenstoffkette mit einem bis neun Sauerstoffatomen unterbrochen ist, bedeutet.

4. Fotoinitiator gemäss Anspruch 1 der Formel



5. Fotoinitiatoren der Formeln VI, VII und VIII



worin

- n eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere 2 bedeutet, und
- R₆ einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C₂-C₁₆-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, -CH(OH)-, -C(CH₂-CH₂-OH)₂-, -C(CH₃)(CH₂-CH₂-OH)-, -C(C₂H₅)(CH₂-CH₂-OH)-, -N(CH₃)-, -N(CH₂-CH₂-OH)-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH₃)₂-, -Si(CH₃)(R₁₇)-O-Si(CH₃)(R₁₈)-, -O-Si(CH₃)₂-O-, -O-Si(CH₃)(O-CH₃)-O-, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und / oder durch ein bis sechs Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet, oder
- R₆ einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem -CO-NH-(C₂-C₉-Alkyl)-(NH-CO)_{n-1}- oder linearem oder verzweigtem -CO-NH-(C₀-C₉-Alkyl)-(NH-CO)_{n-1}-, das mit einem oder zwei Phenylen, Methylphenylen, Phenylen-O- Phenylen, Cyclohexandiyl, Methylcyclohexandiyl, Trimethylcyclohexandiyl, Norbornandiyl, [1-3]Diazetid-2,4-dion-1,3-diyl, 5-(6-Isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl oder 3-(6-isocyanatohexyl)-biuret-1,5-diyl unterbrochen sein kann, bedeutet,
- R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₃, -O-Si(CH₃)[-(CH₂)_p-OH]-O-Si(CH₃) oder einen zweiwertigen

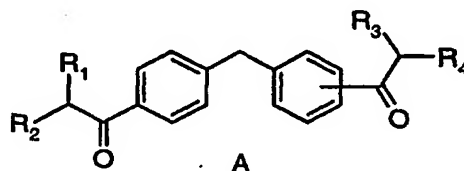
Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{19})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{20})-$ bedeutet und Ketten bilden,

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander einen einwertigen Rest Methyl, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)$ oder einen zweiwertigen Rest $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}]$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{19})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_{20})-$ bedeutet und Ketten verlängern, und wenn R_{19} und R_{20} zu einem Ring verbunden werden, $-(\text{R}_{19})-(\text{R}_{20})-$ die Brücke $-\text{O}-$ bedeutet,

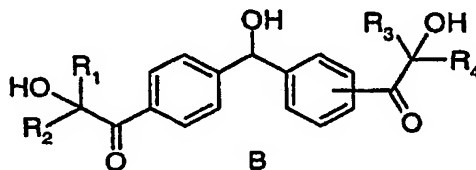
p eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 3, 5 und 6 bedeutet und die Kohlenstoffkette des Alkylens durch ein bis drei Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen I und II umfassend die folgenden Schritte

a) Umsetzung von Diphenylmethan mit einem Säurehalogenid der Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\text{COHal}$ gegebenenfalls weitere Umsetzung mit einem Säurehalogenid der Formel $\text{R}_3\text{R}_4\text{CH}-\text{COHal}$ in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators, wobei ein Isomerengemisch der Formel A erhalten wird,



b) Halogenierung des Isomerengemisches der Formel A, anschliessende Bromierung und Hydrolyse wobei ein Isomerengemisch der Formel B erhalten wird,



c) gegebenenfalls selektive Substitution der benzylichen Hydroxygruppe im erhaltenen Isomerengemisch der Formel B durch Umsetzung mit einem Alkohol in Gegenwart einer Säure als Katalysator zur Herstellung von Ethern, mit Carbonsäuren zur Herstellung von Estern, mit Isocyanat zur Herstellung von Urethanen, mit Diolen, Dicarbonsäuren und Diisocyanaten zur Herstellung von verbrückten Verbindungen, mit Siloxanen zur Herstellung von Silikonderivaten,

d) gegebenenfalls Umsetzung der alpha Hydroxygruppe im erhaltenen Isomerengemisch der Formel B,

e) gegebenenfalls Trennung der Isomeren.

7. Zusammensetzung bestehend aus

(A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung,

(B) einem Fotoinitiator der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII oder VIII,

(C) gegebenenfalls weiteren Additiven,

(D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Cointiatoren.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, worin die Verbindung (A) ein Harz mit freien OH-Gruppen, freien Isocyanatgruppen oder freien Carboxygruppen ist und der Fotoinitiator B an das Harz gebunden ist.

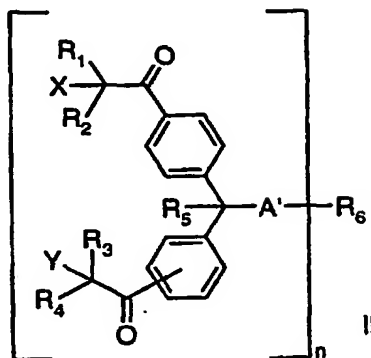
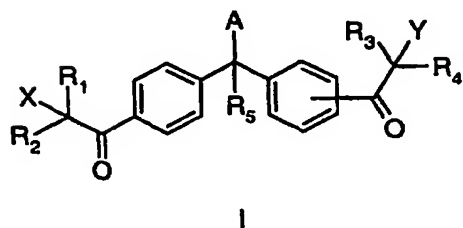
9. Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten beständigen Oberfläche, worin eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 oder 8 auf einen Träger aufgebracht wird; und die Härtung der Formulierung entweder nur durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 200nm bis in den IR-bereich erfolgt, oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung und vorheriger, gleichzeitiger und/oder anschliessender Einwirkung von Wärme durchgeführt wird.

10. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 zur Herstellung von von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Überdrucklacken, Pulverlacken, Druckfarben, Inkjet-Tinten, Feinschichten (Gel Coats), Verbundmassen oder Glasfaserbeschichtungen.

11. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 8 als Lack für Lebensmittelumhüllungsmaterialien.

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind neue Ketone der Formeln I und II



worin

R_1, R_2, R_3 und R_4 z.B. C_1 - C_8 -Alkyl,

R_5 z.B. Wasserstoff bedeutet;

A Cl, Br, $-O-R_7$, $-NR_8R_9$ oder $-S-R_{16}$ bedeutet,

A' $-O-$, $-NH-$ oder $-NR_8-$, bedeutet;

X und Y unabhängig voneinander $-O-R_{10}$ oder $-N(R_{11})(R_{12})$ bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10,

R_6 z. B. einen n-wertigen Rest von linearem oder verzweigtem C_2 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch Cyclohexandiyl, Phenylen, $-CH(OH)-$, $-C(C_2H_5)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-C(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-C(CH_2-CH_2-OH)_2-$, $-N(CH_3)-$, $-N(C_2H_5)-$, $-N(CH_2-CH_2-OH)-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-P(CH_2-CH_2-OH)-$, $-P(O)(CH_2-CH_2-OH)-$, $-O-P(O-CH_2-CH_2-OH)-O-$, $-O-P(O)(O-CH_2-CH_2-OH)-O-$, $-O-Cyclohexandiyl-C(CH_3)_2-Cyclohexandiyl-O-$, $-O-Phenylen-C(CH_3)_2-Phenylen-O-$, $-O-Phenylen-CH_2-Phenylen-O-$, $-Si(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-Si(CH_3)(O-CH_3)-O-$, $-Si(CH_3)(R_{17})-O-Si(CH_3)(R_{18})-$, 5-(2-hydroxyethyl)-[1,3,5]triazinane-2,4,6-trion-1,3-diyl und/oder durch ein bis neun Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet.

